

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы»

Физический факультет

Кафедра физики конденсированного состояния

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДИСЦИПЛИНЫ

Рентгеновские и нейтронные методы исследования наноматериалов

Руководитель ИОНЦ

Черепанов В.А. _____

«__» _____ 2007 г.

Екатеринбург
2007

Рентгеновские и нейтронные методы исследования наноматериалов

ВВЕДЕНИЕ.....	3
2. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ.....	6
3. ОСНОВЫ ДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	8
3.1 ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ.	9
3.2. СВЯЗЬ ФОРМЫ ДИФРАКЦИОННЫХ МАКСИМУМОВ С РАЗМЕРАМИ И ФОРМОЙ УЗЛОВ ОБРАТНОЙ РЕШЕТКИ И С РАЗМЕРАМИ ОБЛАСТЕЙ КОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ (РАЗМЕРАМИ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ).	13
4. МЕТОД ПОЛНОПРОФИЛЬНОГО АНАЛИЗА (МЕТОД РИТВЕЛЬДА).....	15
4.1 ФОРМА ПИКА.	16
4.2 ШИРИНА ПИКА.....	18
4.3 КОРРЕКЦИЯ НА ПРЕИМУЩЕСТВЕННУЮ ОРИЕНТАЦИЮ (ТЕКСТУРУ).....	19
4.4 МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ.	19
4.3 СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР.	20
4.4 ПАРАМЕТРЫ МЕТОДА НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ.	22
4.5 УТОЧНЕНИЕ МЕТОДОМ НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ.....	23
4.6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ И МИКРОНАПРЯЖЕНИЙ В НАНОМАТЕРИАЛАХ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММЫ «FULLPROF».	25
4.6.1 <i>Формы пиков для постоянной длины волны.</i>	27
4.6.2 <i>Учет микронапряжений и размерных эффектов.</i>	33
5. РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ.....	39
5.1 МЕТОД ГАРМОНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА 39	
5.1.1 <i>Принципы гармонического анализа.</i>	39
5.1.2 <i>Методика разделения дублета спектральной линии K_{α}.</i>	46
5.2. МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ (МУР).	49
5.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ И КОЛИЧЕСТВА СЛОЕВ В МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ (СВЕРХРЕШЕТКАХ).....	52
6. НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ.	59
6.1 ВВЕДЕНИЕ.	59
6.2. НЕЙТРОН. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕЙТРОНОВ С ВЕЩЕСТВОМ.	60
6.2.1 <i>Свойства нейтронов.</i>	60
6.2.2 <i>Получение нейтронов</i>	61
6.2.3 <i>Рассеяние нейтронов.</i>	62
6.3 МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ.....	65
6.3.1 <i>Принципы МУРН [20].</i>	65
6.3.2 <i>Геометрические и весовые инварианты.</i>	68
6.3.3 <i>Разбавленный раствор.</i>	69
6.3.4 <i>МУРН на фракталах</i>	72
6.3.5 <i>Обобщение.</i>	75
6.4. МУРН НА МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ 75	
6.5. НЕЙТРОННАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ.	81
6.5.1 <i>Уравнение Шредингера.</i>	81
6.5.2 <i>Взаимодействие нейтрона с веществом.</i>	82
6.5.3 <i>Движение нейтронов в однородном магнитном поле.</i>	83
6.5.4 <i>Методика эксперимента.</i>	84
6.5.5 <i>Рефлектометрия на немагнитных системах.</i>	85
6.5.6 <i>Нейтронная рефлектометрия магнитных систем.</i>	91
6.5.7 <i>Обобщение.</i>	98
7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.	100
8. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.	103

Введение.

Наука о малоразмерных объектах (nanoscience) – это совокупность знаний о свойствах веществ и явлений в нанометровом масштабе (структурные элементы нанообъектов имеют размеры порядка 0.1 – 100 нм). Среди наноматериалов выделяют следующие основные разновидности (хотя разделение довольно условно):

- Консолидированные наноматериалы – компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами порошковой технологии, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния. Кристаллиты этих материалов находятся не в изолированном состоянии (не в виде отдельных образований), прочность межзеренных прослоек достаточно велика.
- Нанополупроводники;
- Нанополимеры;
- Нанобиоматериалы;
- Фуллерены – например аллотропная форма углерода (кластеры C_{60} и C_{70}).
- тубулярные наноструктуры – например углеродные нанотрубки.
- Катализаторы;
- Нанопористые материалы – характеризуются размером пор менее 100 нм.
- супрамолекулярные структуры – наноструктуры, получаемые

нековалентным синтезом с образованием слабых связей между молекулами.

Интерес к исследованию нанокристаллических (наноструктурных, нанофазных) материалов вызван возможностью реализовать их высокие физико-механические и физико-химические свойства и, следовательно, возможностью получения принципиально новых устройств и материалов с характеристиками, принципиально отличными от существующих ныне. В [1] отмечены некоторые приоритетные направления развития нанотехнологии.

- Молекулярный дизайн материалов и веществ с заданными свойствами, значительно превосходящими свойства их современных аналогов.

- Нанопроцессоры с низким уровнем энергопотребления и более высокой производительностью.
- Малогабаритные запоминающие устройства с большим объемом памяти.
- Новые лекарственные препараты и методы их введения в организм (проблемы сверхмалых доз и их адресной доставки).
- Новые методы мониторинга окружающей среды и организма человека с использованием наносенсоров.

В целом, наука о наноструктурных материалах, их электронных, магнитных, механических и других структурночувствительных свойствах развивается по следующим направлениям [2]:

1. Получение и исследование атомной и магнитной структуры и электронных свойств наноструктурных полупроводников и нелинейных сверхрешеток. Работы в этом направлении развивают физические представления о квантовой наноэлектронике и создают экспериментальную основу для изготовления приборов на полупроводниках нового поколения. Подобное относится и к мультинамослойным нелинейным сверхрешеткам, в которых обнаружено сверхгигантское магнитосопротивление – эффект, который открывает новые подходы к использованию магниторезистивных свойств сверхрешеток в приборостроении.

2. Получение, структура и свойства нанокристаллических металлов и сплавов.

3. Получение, структура и свойства нанокристаллических керамик, оксидов, боридов, нитридов, карбидов с высокой удельной плотностью нанокристаллических компактов из наноразмерных порошков этих материалов.

4. Получение, структура и свойства наноструктурного биологического материала и нанокристаллического углерода – фуллеренов и фуллиринов (нанотрубки), а также нанокристаллических квазикристаллов. Данные исследования установили строение вируса в активном и пассивном состояниях и показали способы влияния на его активизацию и функциональное состояние.

Свойства наноматериалов определяются их структурой, для которой характерно обилие поверхностей раздела (межзеренных границ и тройных стыков – линий встречи трех зерен). Изучение структуры является одной из важнейших задач наноструктурного материаловедения. Основным элементом структуры – зерно или кристаллит. По сути – это области когерентного рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов. Поэтому дифракционные методы исследования наноматериалов позволяют получить информацию о размере кристаллитов, о распределении зерен по размерам, о толщине и количестве слоев в многослойных нанообъектах.

2. Особенности структуры наноматериалов.

По размерному признаку нанообъекты делят на три типа. Нанообъекты квази-нуль-мерные (0D) – это наночастицы (кластеры, коллоиды, нанокристаллы и фуллерены) содержащие от нескольких десятков до нескольких тысяч атомов, сгруппированных в связки или ансамбли в форме клетки. В этом случае все три измерения нанометровые.

Нанообъекты квази-одномерные (1D): углеродные нанотрубки и нановолокна, наностержни, нанопроволоки, т.е. цилиндрические объекты с одним измерением в несколько микрон, и двумя нанометровыми. В данном случае один характерный размер объекта, по крайней мере, на порядок превышает два другие; физики их называют «квантовые провода».

Нанообъекты двумерные (2D): покрытия или пленки толщиной в несколько нанометров на поверхности блочного материала. В этом случае только одно измерение (толщина) нанометровое, два других являются макроскопическими.

Итак, наночастица – это квази-нульмерный нанообъект, у которого все характерные линейные размеры имеют один порядок величины. Как правило, наночастицы имеют сфероидальную форму и, если в наночастице наблюдается ярко выраженное упорядоченное расположение атомов (или ионов), то такие наночастицы называют нанокристаллитами. Наночастицы с выраженной дискретностью системы уровней энергии часто называют «квантовыми точками» или «искусственными атомами»; чаще всего они имеют состав типичных полупроводниковых материалов.

Так, установлено, что при переходе от массивного к нанодисперсному состоянию происходит изменение энергии вещества. Поверхностная энергия (US) нанодисперсного вещества определяется уравнением:

$$US = \sigma SA,$$

где σS – удельная поверхностная энергия твердого вещества, A – молярная площадь поверхности, $A = 3V/r$, V – молярный объем вещества.

Чем меньше размер частицы, тем выше доля поверхностных атомов или молекул в общем количестве. Поэтому при определении термодинамических характеристик массивного вещества его поверхностной энергией пренебрегают. Долю атомов (молекул) αS в поверхностном слое наночастицы оценивают по уравнению:

$$\alpha S = \nu S / \nu$$

где ν – общее количество атомов или молекул, составляющих наночастицу.

На примере сферических частиц золота было показано, что при уменьшении диаметра частиц с 1.8 нм до 1 нм доля поверхностных атомов увеличивается с 0.63 до 0.88, при этом внутренняя энергия нанодисперсного золота возрастает с 50 до 86 тыс. Дж/ моль. Когда агрегат содержит только поверхностные атомы или молекулы, эта величина возрастает до 114 тыс. Дж/ моль.

3. Основы дифракционных методов исследования.

В электрическом поле монохроматической электромагнитной волны электрон приходит в колебательное движение и становится источником вторичных сферических электромагнитных волн с той же длиной волны. Рассеивающими центрами становятся все электроны атома. Атомы различных элементов рассеивают рентгеновские лучи тем сильнее, чем большее число электронов входит в состав их электронных оболочек. Рассеивающая способность атомов определенного сорта, так называемая атомная амплитуда рассеяния f , характеризует отношение амплитуды волны, рассеянной атомом как целым, к амплитуде волны, рассеянной одним электроном. Квадрат атомной амплитуды называется атомным фактором рассеяния (или просто атомным фактором). Когда квант рентгеновского излучения падает на упорядоченную систему атомов, то при его поглощении происходит возбуждение электронной системы в некотором объеме твердого тела. Если при этом не происходит рассеяния энергии поглощенного кванта, то снятие возбуждения электронной системы приводит к излучению кванта с сохранением его энергии и импульса (когерентное рассеяние). При этом каждый атом, входящий в оговоренный объем, является излучателем. Волны, излучаемые каждым таким атомом, интерферируют между собой.

Так как расстояния между атомами твердого тела сравнимы с длиной волны кванта рентгеновского излучения, то вероятность переизлучения кванта в данном направлении (с сохранением его энергии и импульса) зависит от пространственного расположения излучателей (атомов). Таким образом, когерентное рассеяние (переизлучение) возможно только в тех объемах, отличаются друг от друга на целое число длин волн ($n\lambda$). В других направлениях, в которых волны, излучаемые каждым атомом возбужденного направления когерентное рассеяние невозможно, так как нарушаются законы сохранения энергии и импульса.

Каждый отдельный кристалл (монокристалл) является упорядоченной периодической системой атомов. Химический состав кристалла и характер межатомного взаимодействия определяют симметрию его пространственной решетки с индивидуальным набором межплоскостных расстояний. Таким образом, от кристалла любого вещества может быть получена характерная для него рентгеновская дифракционная картина. Математический аппарат рентгеноструктурного анализа позволяет установить однозначное соответствие между атомной структурой кристаллов и полученной от них дифракционной картиной.

3.1 Интерференционное уравнение.

Немецким физиком Максом Лауэ было выведено уравнение (называемое интерференционным уравнением Лауэ), являющееся одним из основных уравнений рентгеноструктурного анализа:

$$(\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0)/\lambda = \mathbf{H} \quad (3.1)$$

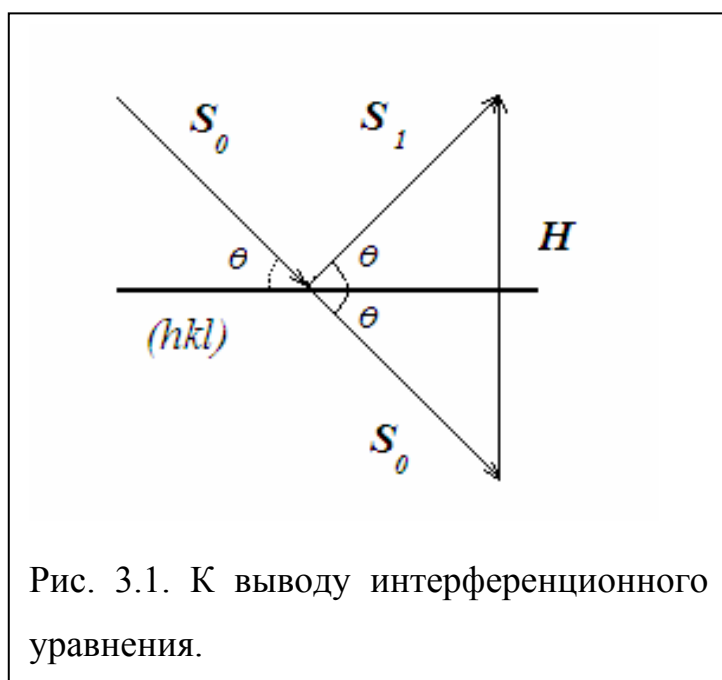
Здесь \mathbf{S}_0 – единичный вектор падающего луча, \mathbf{S}_1 – единичный вектор луча, рассеянного в направлении интерференции, λ – длина волны, \mathbf{H} – вектор, перпендикулярный к некоторому семейству плоскостей (hkl) в решетке (вектор обратной решетки), причем длина его связана с межплоскостным расстоянием этого семейства (d_{hkl}) соотношением $|\mathbf{H}| = n/d_{hkl}$, где n – целое число (порядок отражения). Векторы \mathbf{S}_1/λ , \mathbf{S}_0/λ и \mathbf{H} образуют векторный треугольник (рис. 3.1). Угол между векторами \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_0 называется углом рассеяния. Можно строго доказать, что если выполняется условие интерференционного максимума, то в кристалле обязательно имеется семейство плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} , одна из плоскостей которого делит пополам угол между векторами \mathbf{S}_1/λ и \mathbf{S}_0/λ . Исходя из векторного уравнения (3.1), путем простого геометрического рассмотрения ΔOAC можно получить скалярное уравнение:

$$\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{n}{d}, \quad (3.2)$$

откуда получают:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.3)$$

Русский ученый Вульф и, независимо от него, англичане отец и сын Брэгги вывели уравнение (3.3). Они предположили, что рентгеновские лучи могут отражаться от кристаллографических плоскостей аналогично отражению видимого света от зеркальных поверхностей с выполнением законов геометрической оптики. Рассмотрим пространственную решетку произвольного кристалла (рис. 3.2).



Выделим в ней некоторое семейство плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} . Пусть на поверхность кристалла падает пучок параллельных монохроматических и когерентных рентгеновских лучей, образующих с плоскостями (hkl) угол скольжения (угол между лучом и плоскостью) – θ . Вследствии большой проникающей способности рентгеновских лучей они отражаются не только от плоскости 1, но и от внутренних плоскостей 2, 3 и т.д. Лучи, отраженные от различных плоскостей в одном направлении, интерферируют между собой. Максимум интерференции будет возникать при разности хода между ними D ($D = AO + OB$), равной целому числу длин волн

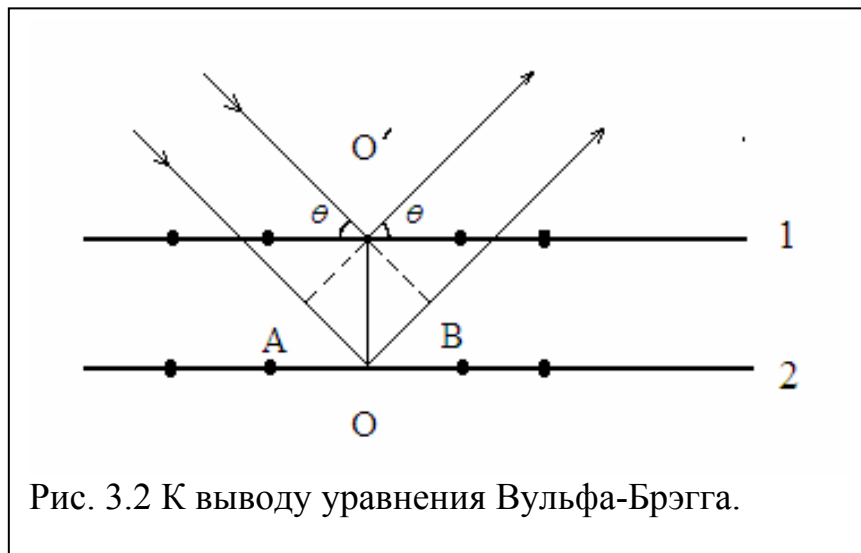
$$D = n\lambda \quad (3.4)$$

Из рисунка видно, что

$$D = 2d \sin \theta \quad (3.5)$$

Сравнивая (3.4) и (3.5) видим, что

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.6)$$



Уравнение получило название формулы Вульфа - Брэггов. Видно, что уравнения (3.3) и (3.6) идентичны. Итак, одно и то же уравнение может быть получено как при рассмотрении реального физического процесса – интерференции лучей, рассеянных отдельными атомами пространственной решетки, так и при формальном рассмотрении интерференции рентгеновских лучей, отраженных от кристаллографических плоскостей. Этим подтверждается правомерность модельных представлений о соблюдении законов геометрической оптики при рассеянии рентгеновских лучей кристаллографической решеткой.

Интерференционную картину, возникающую при прохождении рентгеновских лучей через атомную решетку кристалла, часто по аналогии с дифракционной картиной, получающейся при прохождении видимого света через оптическую дифракционную решетку, называют дифракционной картиной или дифракционным спектром.

Рентгенографические и нейтронографические методы исследования во многом схожи – оба метода дифракционные, но обладают и особенностями, определяющими область их применения. Для нейтронографии успешно

применяют теорию дифракции развитую для рентгенографии. Различие определяется различной природой взаимодействия излучений с веществом. Рентгеновские лучи рассеиваются на электронных оболочках атомов (в основном внутренних), взаимодействие описывается функцией распределения электронной плотности $\rho(x,y,z)$. Ядра атомов практически не принимают участия в рассеянии (во столько раз меньше, во сколько различаются массы ядра и электрона). Амплитуда рассеяния $f_{рен} \approx 10^{-10} \div 10^{-11}$ см. При ядерном рассеянии нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов вещества (под действием дельтаобразного потенциала ядерных сил $\delta(x,y,z)$). Амплитуда рассеяния пропорциональна размерам ядра $f_{нейтр} \approx 10^{-12}$ см. Из отношения амплитуд $f_{рен} : f_{нейтр} \approx 1 : 10^{-1}$ следует, что отношение интенсивностей $I_{рен} : I_{нейтр} \approx 1 : 10^{-2}$. Таким образом, чтобы получить одинаковые интенсивности размеры образцов должны быть для рентгенографии порядка 10^{-1} см, для нейтронографии порядка 1 см. Такие же соотношения и для времен экспозиции.

В рентгенографии возникают трудности с выявлением легких атомов (с маленькими порядковыми номерами Z , то есть с малым числом электронов) на фоне тяжелых атомов, а также атомов с близкими порядковыми номерами в таблице Менделеева. Намного легче это решается в нейтронографии вследствие немонотонной зависимости амплитуды рассеяния – длины рассеяния a (длина рассеяния - величина, характеризующая поведение амплитуды упругого рассеяния частиц при малых энергиях, введена Э. Ферми).

Почему нейтронное излучение столь важно при исследовании вещества? Это определяется совершенно уникальными свойствами, которыми обладают нейтроны. Во-первых, нейтрон обладает колоссальной чувствительностью, контрастностью в различении элементов таблицы Менделеева в веществе. С помощью нейтронов можно обнаруживать легкие элементы, что нельзя сделать с помощью рентгеновских и гамма-лучей, можно различать даже изотопы. Во-вторых, нейтрон имеет магнитный момент, это позволяет изучать магнитную структуру и магнитные возбуждения в веществе.

В-третьих, при той же длине волны, что и рентгеновские или гамма-лучи, энергия нейтрона такова, что она сравнима с энергией элементарных возбуждений в материале. Это означает, что помимо среднестатистической картины этого материала можно получать сведения о динамике процессов, происходящих в том или ином материале. Все эти качества, в том числе высокая проникающая способность нейтронов, обусловленная тем, что нейтрон не заряженная частица. Все это определяет довольно широкую сферу применения нейтронов, как в фундаментальных исследованиях, так и в прикладных вещах.

3.2. Связь формы дифракционных максимумов с размерами и формой узлов обратной решетки и с размерами областей когерентного рассеяния (размерами нанокристаллитов).

Из анализа интерференционной функции Лауэ в обратном пространстве

$$L = \frac{\sin^2 N_1 \pi \xi}{\sin^2 \pi \xi} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \pi \eta}{\sin^2 \pi \eta} \cdot \frac{\sin^2 N_3 \pi \zeta}{\sin^2 \pi \zeta}, \quad (3.7)$$

N_1, N_2, N_3 – число узлов по осям x, y и z , соответственно. Можно найти связь между шириной интерференционного максимума в обратном пространстве и шириной дифракционной линии на дифрактограмме. Интерференционная функция имеет максимумы при целочисленных значениях $\xi=h, \eta=k, \zeta=l$, где hkl – индексы узла обратной решетки. Полуширина основного максимума функции Лауэ по соответствующим осям a , следовательно, размеры и форма узлов обратной решетки при заданной форме кристалла (т.к. форма узла обратной решетки определяется трансформантой Фурье формы кристалла) равна

$$\Delta \xi = \frac{1}{N_1}, \quad \Delta \eta = \frac{1}{N_2}, \quad \Delta \zeta = \frac{1}{N_3}, \quad (3.8)$$

так как условие возникновения первого минимума функции Лауэ $N_1 \pi \xi = N_1 \pi h \pm \pi$, откуда $\Delta \xi = \xi - h = \frac{1}{N_1}$. Следует отметить, что форма и размеры всех узлов обратной решетки одинаковы, и не зависят от положения узла в

обратном пространстве. Однако можно заметить, что ширина дифракционных максимумов на рентгенограмме растет с увеличением Брэгговского угла 2θ . Это можно объяснить, рассмотрев отражение от семейства плоскостей (совокупности параллельных и равноудаленных плоскостей) с индексами $(h00)$ в кристалле ортогональной сингонии. Преобразуем уравнение Вульфа-Брэггов $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ при $n=1$ (для первого порядка отражения) с учетом того, что модуль вектора обратной решетки $H = \frac{1}{d_{hkl}}$, к виду $2 \sin \theta = H\lambda$ и продифференцируем при условии постоянных длин волн:

$$2\Delta\theta = \frac{\Delta H \lambda}{\cos \theta} = \frac{\lambda}{D \cos \theta}, \quad (3.9)$$

так как $H_{\xi 00} = \xi a_1^*$ и $\Delta H_{\xi 00} = \Delta \xi a_1^* = \frac{1}{N_1} a_1^* = \frac{1}{N_1 a_1} = \frac{1}{D}$, где a_1^*, a_1, D - базисные вектора обратной, прямой решетки и размер кристалла вдоль оси ОХ соответственно. Ширина дифракционного максимума определяется размерами узла обратной решетки лишь вдоль вектора обратной решетки \mathbf{H} и не зависит от размытия узла в других направлениях. При одинаковом размытии всех узлов обратной решетки вдоль вектора \mathbf{H} переход от обратного пространства к пространству углов рассеяния 2θ приводит к возрастанию размытия рефлекса с ростом угла по закону $1/\cos \theta$.

Определив по полуширине дифракционных максимумов сечение различных узлов обратной решетки вдоль вектора \mathbf{H} , можно определить размеры кристалла в различных направлениях. Так, если кристалл протяжен во всех направлениях, то узлы обратной решетки будут представлять собой почти геометрические точки. Если кристалл в форме стержня, то узлы обратной решетки будут иметь форму тонких дисков перпендикулярных оси стержня.

4. Метод полнопрофильного анализа (метод Ритвельда).

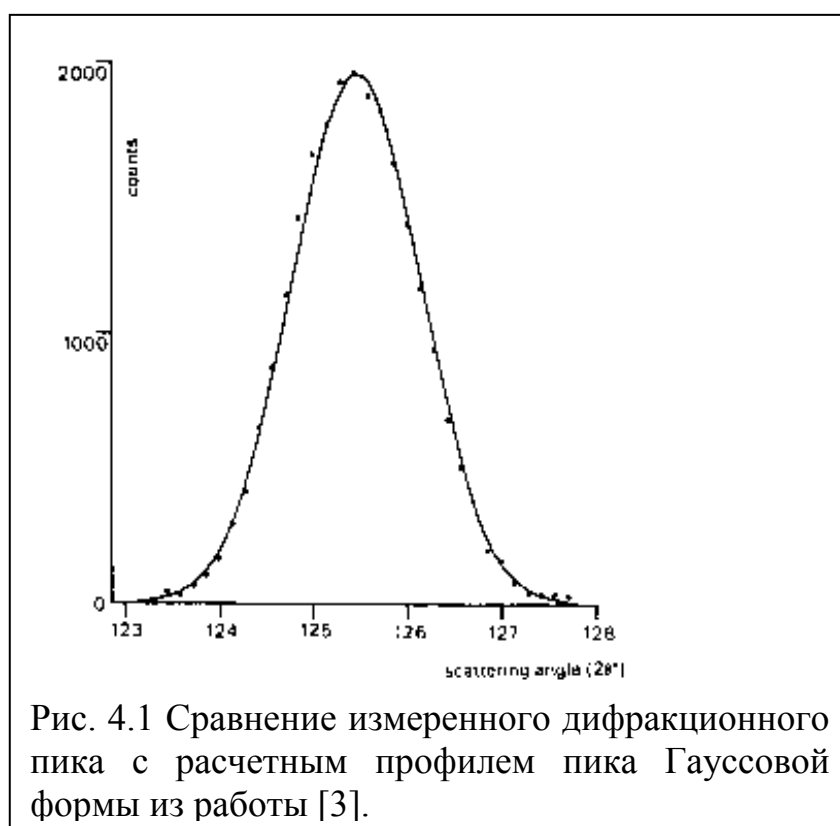
Сам Хьюго Ритвельд в предисловии к методу полнопрофильного анализа писал, что новичок не должен видеть анализ Ритвельда как огромный черный ящик. Пользователь должен знать все основные понятия рентгеноструктурного анализа.

Метод использования полной интегральной интенсивности отдельных групп перекрывающихся пиков в обработке структур методом наименьших квадратов приводит к потере части информации. В работе [3] Ритвельд предложил метод уточнения структуры, основанный на использовании профильных интенсивностей вместо интегральных. Это позволяет извлечь максимальное количество информации, содержащейся в экспериментах пошагового сканирования порошковых дифрактограмм. Изучение поликристаллических образцов методом нейтронной дифракции позволило изучить кристаллическую и магнитную структуру материалов, для которых рост монокристаллов либо не возможен, либо такие эффекты как экстинкция или подавление магнитной структуры делают интерпретацию ненадежной. Многие из этих систематических эффектов являются или несуществующими в порошковом методе, или становятся изотропными и поэтому могут быть определены более легко. С другой стороны, при исследовании ядерной структуры поликристаллического образца необходимо учитывать случайную ориентацию кристаллитов и наложение независимых дифракционных пиков.

На первом этапе разработки метода [3] магнитные структуры могли быть уточнены только при их равенстве или кратности кристаллической ячейке. Процедура обработки проводилась только методом наименьших квадратов с описанием формы пика, фоном, преимущественной ориентацией, уточнением координат атомов.

4.1 Форма пика.

Измеренный профиль одиночного пика поликристаллического образца зависит от функции спектрального распределения нейтронов, от степени совершенства монохроматора, функций пропускания щелей Соллера, а также от формы образца и его кристалличности. В то время как каждый из этих вкладов может иметь не обязательно Гауссовую форму, но, как показывает эмпирический опыт, их свертка воспроизводит почти точно Гауссовую форму пика (Рис. 4.1).



Принимая её для каждого Брэгговского пика можно записать его вклад во взвешенный профиль y_i в положении $2\theta_i$ как

$$y_i = t S_k^2 j_k L_k \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \times \exp\left[-4 \ln 2 \left\{ (2\theta_i - 2\theta_k) / H_k \right\}^2\right] \quad (4.1)$$

где t - шаг счетчика,

$S_k^2 = F_k^2 + J_k^2$ сумма ядерного и магнитного вклада соответственно,

j_k - мультиплетность рефлексов,

L_k - фактор Лоренца,

$2\theta_k$ - рассчитанная позиция Брэгговского пика с поправкой на смещение нуля счетчика,

H_k - полуширина на полувысоте.

В это выражение не входит фактор, учитывающий поглощение нейтронов, т.к. оно мало.

Принимая $I_k = t S_k^2 j_k L_k 2\sqrt{\ln 2} / (H_k \sqrt{\pi})$ выражение (4.1) может быть упрощено

$$y_i = I_k \exp[-b_k (2\theta_i - 2\theta_k)^2] \quad (4.2)$$

Однако при очень малых углах рассеивания пики начинают проявлять предсказанную асимметрию. Это происходит, главным образом, из-за использования щелей конечной высоты и вместе с этим конечной высотой образца. Этот эффект вертикального отклонения [4] заставляет максимум пика сдвигаться в более низкие углы, но не влияет на интегральную площадь пика.

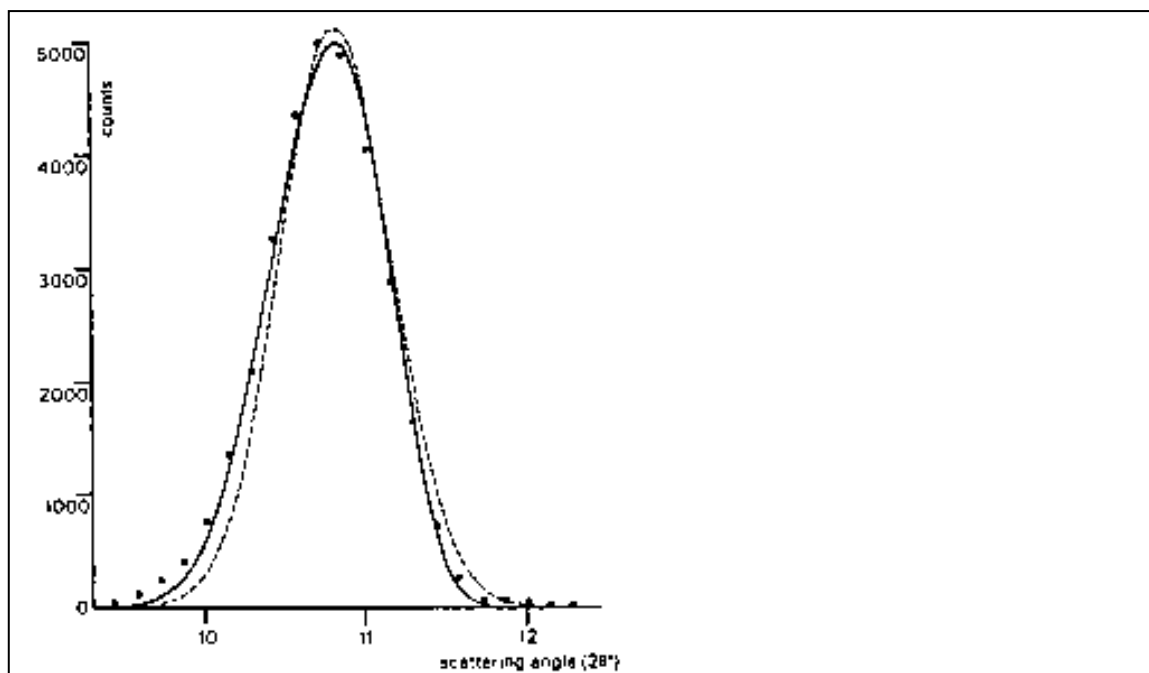


Рис. 4.2 Сравнение асимметричного дифракционного пика с симметричным и с расчетным профилем с учетом поправки на асимметрию: [$\cdot \cdot \cdot$] - экспериментальная интенсивность, [- - -] - симметричная кривая распределения Гаусса, [- · -] - асимметричная кривая. Видно смещение пика в более малые углы и Гауссову форму пика немного асимметрична.

Введение полуэмпирического поправочного множителя в уравнение (4.2) дает хорошее приближение на асимметрию профиля пика (Рис. 4.2):

$$y_i = I_k \exp[-b_k (2\theta_i - 2\theta_k)^2] \times \left\{ 1 - P(2\theta_i - 2\theta_k)^2 \frac{s}{\tan \theta_k} \right\} \quad (4.3)$$

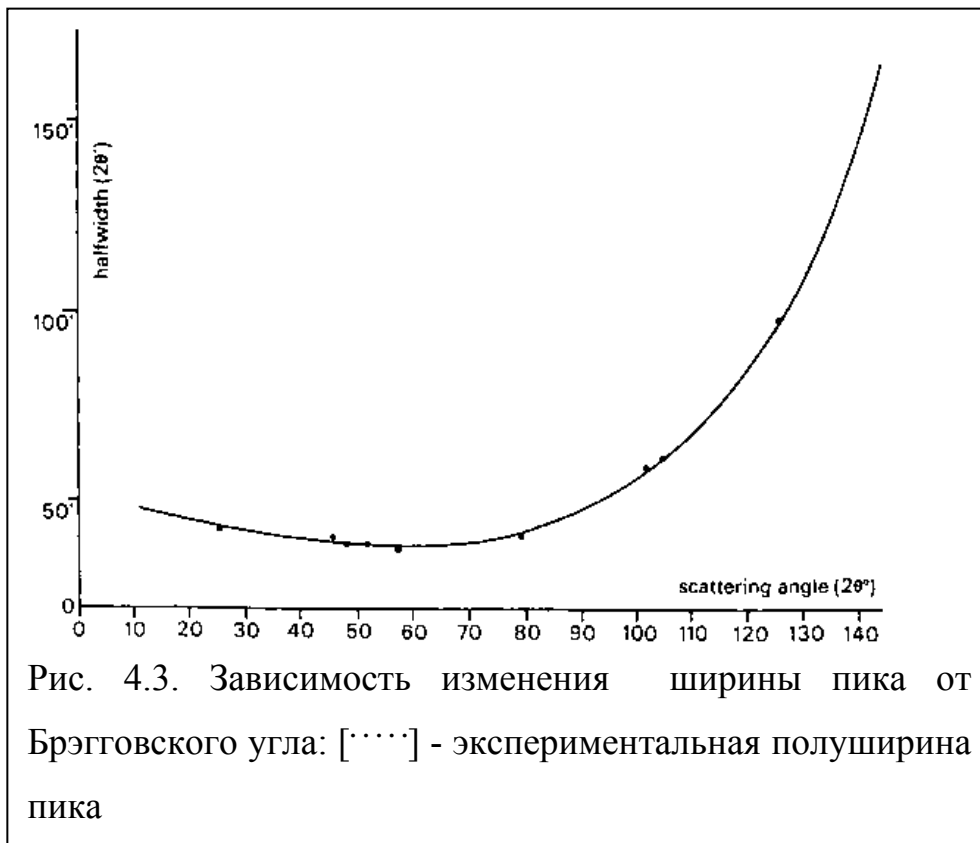
где P - параметр асимметрии и $s = +1, 0, -1$ в зависимости от разницы $2\theta_i - 2\theta_k$ (положительная, нулевая или отрицательная, соответственно).

4.2 Ширина пика.

Формула, предложенная в [5] Caglioti, Paoletti & Ricci для выражения угловой зависимости полуширины дифракционных пиков может быть сведена к виду

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W \quad (4.4)$$

где U , V и W параметры полуширины. Эта простая формула также принимает во внимание уширение пика в результате размерного эффекта частицы и описывает экспериментально наблюдаемое изменение полуширины линий от угла рассеивания (Рис. 4.3).



Начальные значения этих параметров можно найти графически, измеряя полуширину H_k выбранных отдельно стоящих пиков на дифрактограмме и подгонкой методом наименьших квадратов, подставляя в уравнение (4.4).

4.3 Коррекция на преимущественную ориентацию (текстуру).

Слоистые кристаллы имеют тенденцию распределяться вдоль выделенного направления. Интенсивность с поправкой на текстуру может быть записана как

$$I_{corr} = I_{obs} \exp(-G\alpha^2) \quad (4.5)$$

где α является углом между вектором рассеяния и нормалью к плоскости кристаллитов. G – является параметром преимущественной ориентации. Также он является мерой полуширины предполагаемого Гауссова распределения нормалей к кристаллитам по отношению к оси текстуры.

4.4 Метод вычисления.

Выражение (4.3) для профильной интенсивности не перекрывающихся пиков также может быть записано в виде:

$$y_i = \omega_{i,k} S_k^2$$

$$\text{где } \omega_{i,k} = t_j L_k \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp[-b_k (2\theta_i - 2\theta_k)^2] \times \left\{ 1 - P(2\theta_i - 2\theta_k)^2 \frac{s}{\tan \theta_k} \right\}$$

$\omega_{i,k}$ - вклад Брэгговского пика в позиции $2\theta_k$ в дифракционный профиль y_i в позиции $2\theta_i$.

Хвосты Гауссовского пика спадают достаточно быстро, следовательно, если предположить, что хвосты пика находятся на расстоянии не более чем полторы его полуширины с обеих сторон от его центрального положения, то это предположение не внесет большой ошибки. В случае перекрытия, более одного Брэгговского пика

$$y_i = \sum_k \omega_{i,k} S_k^2,$$

где суммирование ведется по всем рефлексам, которые теоретически могут внести свой вклад y_i на основе их положения $2\theta_k$ и их полуширины H_k . Для больших углов рассеивания и для кристаллов с низкой симметрией, эта сумма

может содержать свыше десяти слагаемых. С другой стороны, могут быть области дифрактограммы, где нет пиков, дающих вклад в распределение интенсивности и эти области можно не учитывать при расчетах, как не содержащие значимой информации.

4.3 Структурный фактор.

Структурный фактор определен как

$$S_k^2 = (F_k^2 + J_k^2) \exp[-2Q \sin^2 \theta_k / \lambda + G \alpha_k^2]$$

где учитывается преимущественная ориентация [см. выражение (4.5)] и общий температурный фактор. Они являются общими для ядерного и магнитного структурных факторов F и J , которые вынесены за скобки. Q - полный изотропный температурный параметр

Выражение для F_k^2 может быть записано как $F_k^2 = A_k^2 + B_k^2$, где

$$A_k = \sum_i n_i b_i \exp(-B_i \sin^2 \theta_k / \lambda^2) \sum_r \cos 2\pi(hx_{i,r} + ky_{i,r} + lz_{i,r})$$

$$B_k = \sum_i n_i b_i \exp(-B_i \sin^2 \theta_k / \lambda^2) \sum_r \sin 2\pi(hx_{i,r} + ky_{i,r} + lz_{i,r})$$

\sum_i - сумма по всем атомам в неэквивалентных позициях,

\sum_r - сумма по всем атомам в эквивалентных позициях,

b_i - длина когерентного рассеяния i -атома,

B_i - изотропный температурный параметр i -атома,

n_i - заселенность позиции,

$x_{i,r}, y_{i,r}, z_{i,r}$ - координаты i -атома в r -ой эквивалентной позиции,

h, k, l - индексы Миллера, относящиеся к F_k^2 .

Заселенность позиций n_i для полностью занятых позиций решетки равна m/M , где m - мультиплетность позиции (специальная или общая), M мультиплетность общей позиции в определенной пространственной группе. Диапазон значений m от 1 до M .

Магнитное когерентное сечение рассеяния может быть выражено как

$$J_k^2 = |\vec{P}_e|^2 - |\vec{e}_k \vec{P}_e| \quad (4.6)$$

где \vec{e}_k является единичным вектором в направлении вектора рассеяния $\vec{d}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ и \vec{P}_e , магнитный структурный фактор (O.Halpern & M.H.Johnson, [6]). \vec{P}_e может быть разложен на компоненты:

$$\vec{P}_e = (\vec{A}_x + \vec{A}_y + \vec{A}_z) + i(\vec{B}_x + \vec{B}_y + \vec{B}_z),$$

где

$$\begin{aligned} \vec{A}_X &= \frac{e^2 \gamma}{2m c^2} \sum_i n_i f_i \exp(-B_i \sin^2 \theta_k / \lambda^2) \\ &\times \sum_r \vec{K}_{i,X,r} \cos 2\pi(hx_{i,r} + ky_{i,r} + lz_{i,r}), X = x, y, z; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{B}_X &= \frac{e^2 \gamma}{2m c^2} \sum_i n_i f_i \exp(-B_i \sin^2 \theta_k / \lambda^2) \\ &\times \sum_r \vec{K}_{i,X,r} \sin 2\pi(hx_{i,r} + ky_{i,r} + lz_{i,r}), X = x, y, z; \end{aligned}$$

e - заряд электрона,

m - масса электрона,

c - скорость света,

γ - магнитный момент нейтрона в ядерных магнетонах,

f_i - форм-фактор неспаренных электронов на i -м атоме,

$K_{i,x,r}$ - компонента магнитного вектора, локализованного на i -ом атоме в r -ой эквивалентной позиции в направлении x .

Вышеупомянутые формулы для магнитного сечения рассеяния применимы ко всем магнитным структурам с элементарной ячейкой, построенной на векторах $u\vec{a}$, $v\vec{b}$ и $w\vec{c}$ где u , v и w - целые числа и вектора \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} являются векторами ядерной элементарной ячейки.

Выражение (4.6) подходит для всех рефлексов, эквивалентных или независимых и поэтому может быть использовано как для порошковых, так и монокристаллических методик. В порошковой дифракции количество расчетов

может быть значительно уменьшено путем вычисления только одного среднего сечения рассеяния для каждого из наборов эквивалентных рефлексов (*Shirane*, [7]). Для магнитной структуры с одноосной конфигурационной спиновой симметрией, это среднее сечение

$$\langle J_k^2 \rangle = \frac{1 + \cos^2 \eta}{2} \{ (\vec{A}_x + \vec{A}_y)^2 + (\vec{B}_x + \vec{B}_y)^2 \} + \sin^2 \eta (\vec{A}_z^2 + \vec{B}_z^2),$$

где η является углом между единичной осью и вектором рассеяния \vec{d}_k^* .

Предполагается, что единичная ось является осью [001]. Для магнитных структур с кубической конфигурацией спиновой симметрии это выражение имеет вид $\langle J_k^2 \rangle = \frac{2}{3} (\vec{A}_x^2 + \vec{A}_y^2 + \vec{A}_z^2 + \vec{B}_x^2 + \vec{B}_y^2 + \vec{B}_z^2)$.

4.4 Параметры метода наименьших квадратов.

Параметры метода наименьших квадратов могут быть разделены на две группы. Первая группа - профильные параметры. Они определяют положения рефлексов, их полуширину и возможную асимметрию дифракционных максимумов, преимущественную ориентацию. Эти параметры U, V, W – параметры полуширины линии на ее полувысоте.

Z – сдвиг нуля,

A, B, C, D, E, F – параметры ячейки: $1/d^2 = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk$,

P – параметр асимметрии,

G – параметр преимущественной ориентации.

Вторая группа - параметры структуры, содержащие данные по элементарной ячейке:

c – общий масштабный фактор такой что $y(cal) = c * y(obs)$,

Q – общий изотропный температурный параметр,

x_i, y_i, z_i – координаты (в долях ячейки) i -атома,

B_i – атомный изотропный температурный параметр,

n_i – заселенность,

$K_{x,i}, K_{y,i}, K_{z,i}$ – компоненты магнитного вектора i -атома в асимметричной ячейке.

Чтобы полностью описать элементарную ячейку достаточно в дополнение к асимметричной ячейке задать набор операций симметрии и вектора магнитной ячейки. Операторы симметрии ядерных позиций состоят из операторов вращения и трансляций, то есть

$$\begin{pmatrix} x_{i,r} \\ y_{i,r} \\ z_{i,r} \end{pmatrix} = R_r \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} + \vec{T}_r$$

где R_r матрица вращений размерностью 3×3 и \vec{T}_r , соответственно, вектор трансляций, описывающий i -ую эквивалентную позицию размерностью 1×3 .

Магнитный вектор может подвергнуться только вращению, то есть

$$\begin{pmatrix} K_{x,i,r} \\ K_{y,i,r} \\ K_{z,i,r} \end{pmatrix} = M_{i,r} \begin{pmatrix} K_{x,i} \\ K_{y,i} \\ K_{z,i} \end{pmatrix}$$

где $M_{i,r}$ является матрицей вращения с размерностью 3×3 , описывающей вращение магнитного вектора i -ого атома при движении от асимметричной ячейки до i -ого эквивалентного положения. Индекс i в матрице указывает, что не все магнитные векторы должны иметь одинаковое вращение при преобразовании к этому положению. Каждый магнитный атом в асимметричной ячейке может иметь свой собственный набор матриц вращения.

4.5 Уточнение методом наименьших квадратов

Принцип метода уточнения профиля линии основан на введении функции M , которая должна быть минимизирована относительно всех параметров. Для нормальной процедуры уточнения отделенных интегральных интенсивностей эта функция имеет вид

$$M = \sum_i W_i \left\{ S_i^2(obs) - \frac{1}{c} S_i^2(calc) \right\}^2$$

а для интегральных интенсивностей групп перекрывающихся рефлексов

$$M = \sum_i W_i \left\{ \sum_k S_k^2(obs) - \frac{1}{c} \sum_k S_k^2(calc) \right\}^2$$

в случае уточнения профиля функция принимает вид

$$M = \sum_i W_i \left\{ y_i(obs) - \frac{1}{c} y_i(calc) \right\}^2$$

где \sum_i - сумма по независимым рефлексам, \sum_k - сумма по перекрывающимся рефлексам в каждой группе.

Для расчета с помощью компьютерных программ для первого цикла обработки требуется ввести приблизительные значения всех параметров. Они уточняются в последующих циклах обработки до достижения определенного критерия конвергенции.

Для количественной оценки соответствия наблюдаемой и расчетной интегральными интенсивностями вместо профильной интенсивности приближение может быть сделано разделением пиков согласно расчетным значениям интегральной интенсивности, т. е.

$$I_k(obs) = \sum_j \left\{ \omega_{j,k} S_k^2(calc) \cdot y_i(obs) / y_i(calc) \right\} \quad (4.7)$$

где \sum_j - сумма всех $y_i(obs)$, которые могут теоретически давать вклад в интегральную интенсивность $I_k(obs)$.

Из значений $I_k(obs)$ можно теперь получить значения для $S_k^2(obs)$, $F_k^2(obs)$ и $J_k^2(obs)$ определить следующие факторы сходимости R :

$$R_{total} = 100 \times \sum_i \left| S_i^2(obs) - \frac{1}{c} S_i^2(calc) \right| / \sum_i S_i^2(obs),$$

$$R_{nuclear} = 100 \times \sum_i \left| F_i^2(obs) - \frac{1}{c} F_i^2(calc) \right| / \sum_i F_i^2(obs)$$

$$R_{magnetic} = 100 \times \sum_i \left| J_i^2(obs) - \frac{1}{c} J_i^2(calc) \right| / \sum_i J_i^2(obs)$$

$$R_{profile} = 100 \times \sum_i \left| y_i^2(obs) - \frac{1}{c} y_i^2(calc) \right| / \sum_i y_i^2(obs)$$

Такая процедура обработки профиля, оказывается, превосходит любой другой метод. Таким образом, один из недостатков порошкового метода, т. е. потеря информации в результате наложения пиков, был эффективно преодолен и может конкурировать с монокристалльными методами.

Изначально метод использовался для расчета кристаллической структуры по нейтронным данным из-за почти точно Гауссовской формы пиков при использовании данного метода. В настоящее время метод расширен на рентгеновскую дифракцию, т.к. найдены удовлетворительно описывающие пиковые профили функции.

4.6 Определение размеров кристаллитов и микронапряжений в наноматериалах с помощью программы «FullProf».

Совершенствование рентгеновской методики и техники структурных расчетов привело к возможности более быстрого и точного определения структуры, в том числе и установлению характера распределения электронной плотности в кристаллах. Активное проникновение компьютерной технологии во все сферы научной деятельности привело к возникновению методов кристаллохимического моделирования и предсказания структуры и свойств кристаллов.

Уточнение структуры включает уточнение координат атомов в элементарной ячейке, длины связей, микронапряжения и средний размер кристаллитов, тепловые факторы Дебая-Уоллера (данные о тепловых колебаниях и их анизотропии). Рентгеновская дифракция в сочетании с численным моделированием формы дифракционных линий позволяет определить размеры и форму наноструктурированных объектов, а также определить структурные искажения и их температурную зависимость. Обработка дифрактограмм возможна с помощью программы *FullProf*, созданной *J.Rodriguez-Carvajal* (Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France), в которой реализован метод профильного анализа дифрактограмм, известный как метод Ритвельда.

В программе используется метод полнопрофильного анализа Ритвельда, в котором описывается профиль всей экспериментальной картины рассеяния и проводится сравнительный анализ с теоретической рентгенограммой.

Некоторые характерные особенности программы FullProf:

-Расчет дифракционных данных: рентгеновских лабораторных и синхротронных источников.

- Расчет нейтронографических данных: полученные методом с постоянной длиной волны (CW) и методом по времени пролета (TOF).

- Использование одной или двух длин волн (с различными профильными параметрами).

- Переменной рассеяния может быть угол 2θ в градусах, TOF в микросекундах (метод по времени пролета) и энергия в КэВ.

- Выбор фона на дифракционной картине: фиксированный, уточняемый, приспособляемый или уточняемый Фурье рядом.

- Выбор профильной функции для описания формы рефлексов для каждой фазы: Гаусс, Лоренц, модифицированный Лоренц, псевдо-Войт, Пирсон-7, Томпсон-Кох-Хастингс (ТСН) псевдо-Войт, расщепленная функция псевдо-Войта, свертка удвоенной экспоненты с ТСН псевдо-Войта для TOF.

- Возможность расчёта многофазных систем (до 16 различных фаз).

-Учет преимущественной ориентации (текстуры): наличие двух функций.

- Поправка на поглощение падающего излучения для различной геометрии съёмки. Поправка на микропоглощение для съёмки по методу Брэгга-Брентано.

- Выбор между тремя весовыми схемами: стандартный метод наименьших квадратов, максимальной вероятности и единичная весовая схема

- Возможность выбора между автоматической генерацией индексов hkl и/или операторами симметрии и с помощью задания пользователем файла ввода

- Магнитное уточнение структуры (кристаллографическое и сферическое представление магнитных моментов). Два метода: описание магнитной структуры в магнитной соизмеримой и несоизмеримой ячейке.

- Автоматическая генерация отражений для несоизмеримой структуры (возможность использования до 24 векторов). Уточнение векторов распространения обратной решетке.

- Определение hkl зависимости FWHM для напряжений и размерных эффектов; зависимости сдвига и асимметрии дефектов
- Определение hkl зависимости позиционного сдвига Брэгговских отражений для специального вида дефектов.
- Возможность уточнения профиля без точного знания структуры т.е. использоваться как "проверка соответствия" профилю ("бесструктурные расчёты"). Полный профиль может быть уточнен без предшествующего знания структуры (необходима только хорошая стартовая ячейка и параметры профиля).
- Возможность провести количественный анализ без вычисления фактора структуры.
- Расчет химических длин связей и углов, также как и магнитных моментов может быть произведен программой автоматически.
- Проведение микроструктурного анализа при введении инструментальной функции (функция Войта) во входной в файл.
- Уточнение форм-фактора комплексных объектов (искусственные кристаллы).
- Уточнение дифракционных порошковых и монокристаллических данных (в отдельности или в комбинации с порошковыми данными).
- Пользователь может смешать несколько дифракционных картин от порошковых образцов (использовать рентгеновские данные, TOF нейтроны, и т.д.) и полностью управлять весовыми схемами.
- Используется метод Монте-Карло для поиска стартовых параметров структуры, используя данные интегральной интенсивности.

4.6.1 Формы пиков для постоянной длины волны.

Все функции профиля, используемые в FullProf, нормализованы к единице (т.е. $\int_{-\infty}^{\infty} \Omega(x) dx = 1$).

Пиковая Форма: Гауссиан (рис. 4.4):

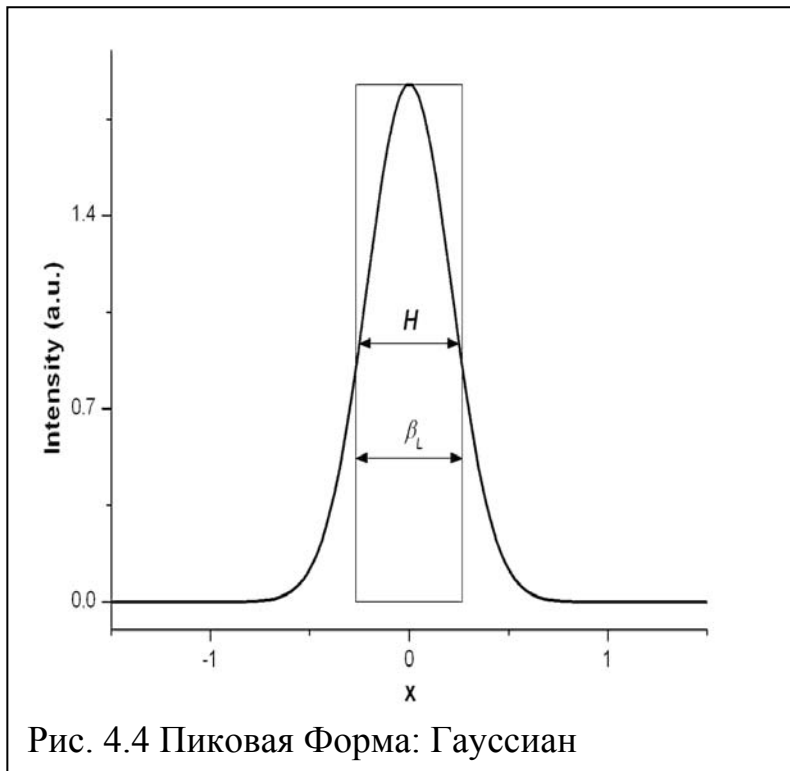


Рис. 4.4 Пиковая Форма: Гауссиан

$$\Omega_0(x) = G(x) = a_G \exp(-b_G x^2)$$

где: $a_G = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$ $b_G = \frac{4 \ln 2}{H^2}$

и H является полушириной на полувывсоте $FWHM$

$$H_k^2 = (U + D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

Интегральная ширина функции Гаусса:

$$\beta_G = \frac{1}{a_G} = \frac{H}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}$$

Пиковая Форма: Лоренциан (рис. 4.5):

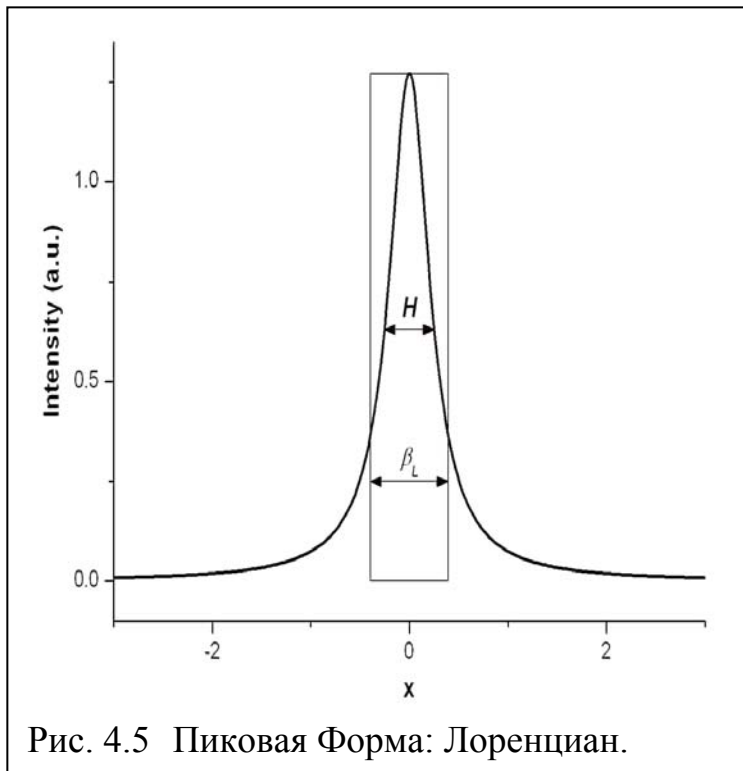


Рис. 4.5 Пиковая Форма: Лоренциан.

$$\Omega_1(x) = L(x) = \frac{a_L}{1 + b_L x^2}$$

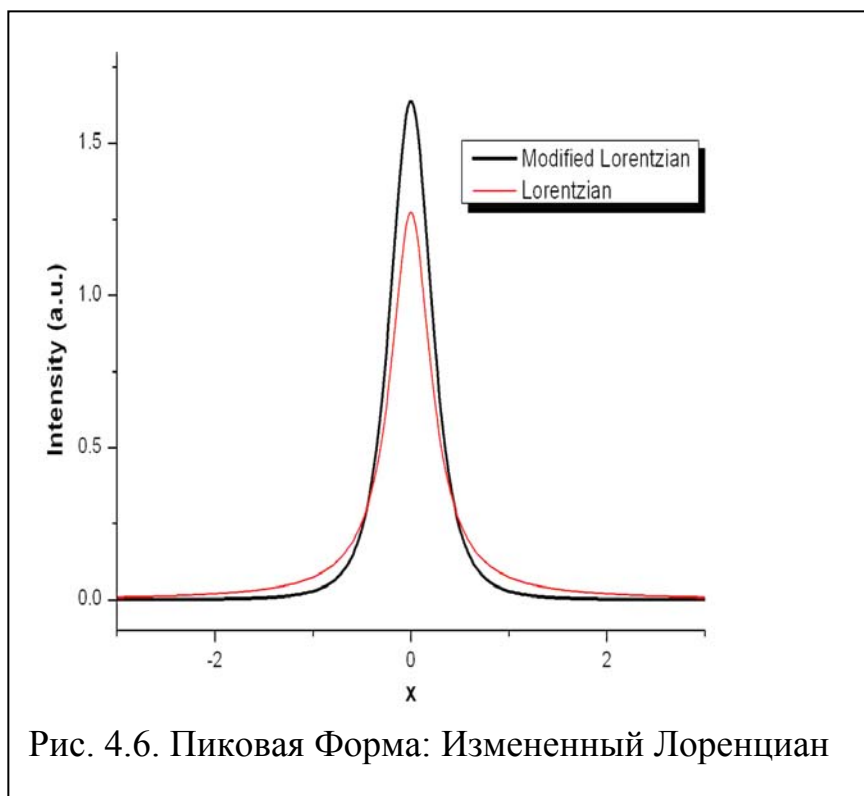
где:

$$a_L = \frac{2}{\pi H} \quad b_L = \frac{4}{H^2}$$

Интегральная ширина функции Лоренца:

$$\beta_L = \frac{1}{a_L} = \frac{\pi H}{2}$$

Пиковая Форма: Измененный Lorentzian (рис. 4.6):



$$\Omega_2(x) = ML(x) = \frac{a_{ML}}{(1 + b_{ML}x^2)^2}$$

где:

$$a_{ML} = \frac{4\sqrt{\sqrt{2}-1}}{\pi H} \quad b_{ML} = \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H^2}$$

Пиковая Форма: Пирсон VII

$$\Omega_6(x) = PVII(x) = \frac{a_{VII}}{(1 + b_{VII}x^2)^m}$$

где

$$a_{VII} = \frac{\Gamma(m)}{\Gamma(m)-1/2} \frac{2\sqrt{2^{1/m}-1}}{\sqrt{\pi} H} \quad b_{VII} = \frac{4(2^{1/m}-1)}{H^2}$$

$$m = m_0 + 100 \frac{X}{2\theta} + 10000 \frac{Y}{(2\theta)^2}$$

Пиковая Форма: Псевдо-Войт (рис. 4.7):

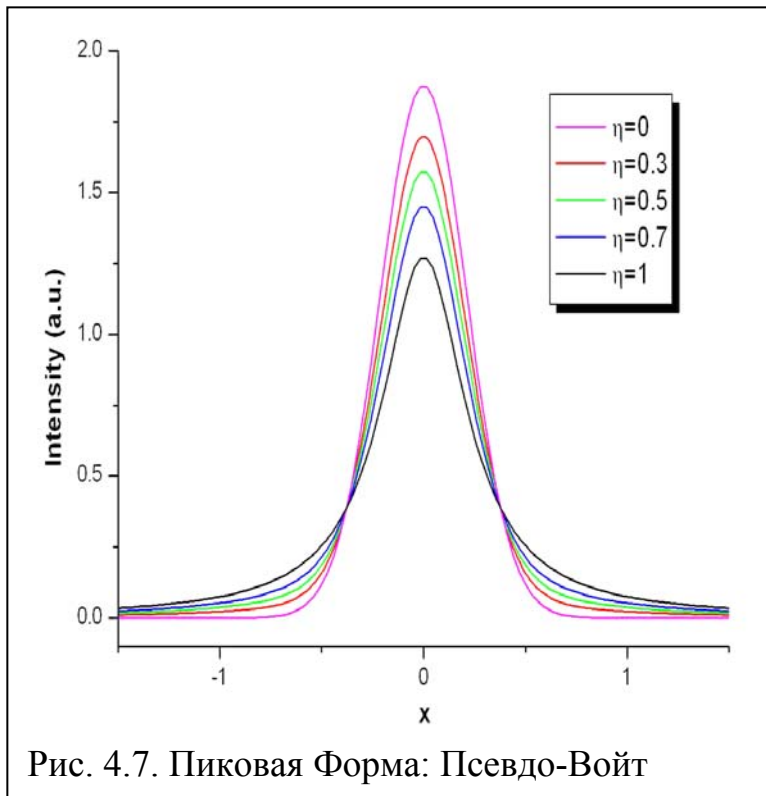


Рис. 4.7. Пиковая Форма: Псевдо-Войт

$$\Omega_5(x) = pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x)$$

$$\eta = \eta_0 + X \cdot 2\theta \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

Функция $pV(x)$ - линейная комбинация Лоренциана (L') и Гауссиана (G') с той же самой полушириной $FWHM (H)^2$ и так два параметра характеризуют форму пика: $pV(x) = pV(x, \eta, H)$. Интегральная ширина нормированной функции псевдо-Войта является только инверсией максимальному значению. Полуширина на полувывсоте FWHM та же самая для $L(x)$, $G(x)$ и $pV(x)$.

Пиковая Форма: Томпсон-Кокс-Гастингс псевдо-Войт

$$\Omega_7(x) = pV(x)$$

Функция Псевдо-Войта приближение функции Войта, определенной как свертка функций Лоренца и Гаусса:

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u)G(u)du$$

$L(x)$ и $G(x)$ имеют различные $FWHM (H_L$ и H_G , соответственно). Функции аппроксимации $pV(x)$ заменяют двумя параметрами формы H_L и H_G парой (η, H) $(\eta, H) = F(H_G, H_L)$

$$H^5 = H_G^5 + 2.69269H_G^4H_L + 2.42843H_G^3H_L^2 + 4.47163H_G^2H_L^3 + 0.07842H_GH_L^4 + H_L^5$$

$$\eta = 1.36603 \frac{H_L}{H} - 0.47719 \left(\frac{H_L}{H} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{H_L}{H} \right)^3$$

Инверсия вышеупомянутых двух выражений ведет к отношениям:

$$(H_G, H_L) = F^{-1}(H, \eta)$$

$$\frac{H_L}{H} = 0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3$$

$$\frac{H_G}{H} = \left(1 - 0.74417\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta^3 \right)^{1/2}$$

FWHM компонент Гауссиана (H_G) и Лоренциана (H_L) рассчитаны как:

$$H_G^2 = (U + D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

$$H_L = X \tan \theta + \frac{[Y + F(S_Z)]}{\cos \theta}$$

Пиковая Форма: Расщепление псевдо-Войт

$$\Omega_{11}(x) = pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x)$$

Расщепление левой и правой частей профильной функции

Левая часть:

$$H_l^2 = (U_l + D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V_l \tan \theta + W_l + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} + \frac{Shape1}{\tan^2 2\theta}$$

$$\eta_l = \eta_0 + X_l \cdot 2\theta$$

Shape1 применима только для $2\theta \leq 90^\circ$

Правая часть:

$$H_r^2 = (U_r + D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V_r \tan \theta + W_r + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} + \frac{Shape2}{\tan^2 2\theta}$$

$$\eta_r = \eta_0 + X_r \cdot 2\theta$$

Shape2 применима только для $2\theta \geq 90^\circ$

В программе *Fullprof* используются две функции преимущественной ориентации. Экспоненциальная функция: $P_h = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha_h^2)$, где

G_2 и G_1 – уточняемые параметры, α_h – острый угол между вектором рассеяния и нормалью к кристаллитам.

Модифицированная

March's

функция:

$$P_h = G_2 + (1 - G_2) \left[(G_1 \cos \alpha_h)^2 + \sin^2 \alpha_h / G_1 \right]$$

где G_1 и G_2 – уточняемые параметры.

Профили дифракционных рефлексов от нанообъектов (например, внутри пористых сред) оказываются сильно уширенными по сравнению с инструментальной линией. Более того, в ряде случаев форма линии существенно отличается от обычного, симметричного профиля. Уширение обусловлено двумя факторами: размерным эффектом и внутренними напряжениями. В большинстве случаев анализ формы наблюдаемых дифракционных пиков может быть выполнен в приближении *псевдо-Войта*, в аппроксимации *Томпсона-Кокса-Гастингса*. После поправки на инструментальное разрешение вычисляется интегральная ширина рефлекса (breadth) и по формуле Шеррера вычисляется средний диаметр наночастицы.

Из теории дифракции хорошо известно, что анизотропия формы ведет к систематическому изменению ширины рефлекса. Например, все рефлексы типа hhh имеют систематически меньшую ширину, т.е. наночастицы имеют вытянутую форму вдоль оси $[111]$. Такой анализ дифракционных профилей возможен с учетом одноосной анизотропии. Дифракция от двухмерной решетки имеет две специфические особенности: во-первых, “пилообразный” профиль и, во-вторых, смещение максимума дифракционного пика от Брегговской позиции к большим углам дифракции. Эффект смещения (“сдвиг Уоррена”) приводит к некоторому “эффективному” параметру элементарной ячейки, соответствующий трехмерному случаю. Этот эффект может использоваться для оценки размеров наночастиц.

4.6.2 Учет микронапряжений и размерных эффектов.

FWHM для компонент Гаусса (HG) и Лоренца (HL), входящих в профиль пика имеют угловую зависимость:

$$H_G^2 = (U + (1 - \xi)^2 D_{ST}^2(\alpha_D)) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

$$H_L = (X + \xi D_{ST}(\alpha_D)) \tan \theta + \frac{[Y + F(\alpha_Z)]}{\cos \theta}$$

Параметры (U, α_D, X) описывают напряжения в образце, параметры (Y, I_G, α_Z) – размеры частиц. Функции $DST(\alpha_D)$ и $F(\alpha_Z)$ имеют различные выражения в зависимости от модели, используемой для учета напряжения и размерного вклада в расширение. Параметр ξ - коэффициент смешивания, подражающий вкладу Лоренца в напряжения.

Анизотропное расширение напряжения смоделировано с использованием биквадратичной формы в обратном пространстве. Это соответствует интерпретации напряжений как статических колебаний и корреляций между метрическими параметрами (J. Rodríguez-Carvajal, M.T. Fernandez-Díaz and J.L. Martínez [8]).

$$M_{hkl} = 1/d_{hkl}^2 = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk = M(\alpha_i; hkl)$$

Метрические параметры α_i (прямого, обратного пространства или любая комбинация) рассматривают как стохастические переменные с Гауссовским распределением, характеризующимся средним значением $\langle \alpha_i \rangle$ и ковариационной матрицей C_{ij} . Здесь рассматривается набор: $\{\alpha_i\} = \{A, B, C, D, E, F\}$. Положение пиков получено из среднего значения M_{hkl} : $\langle M_{hkl} \rangle = M(\langle \alpha_i \rangle; hkl)$. Уширением рефлексов управляет дисперсия M_{hkl} :

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{i,j} C_{ij} \frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j} = \begin{pmatrix} h^2 & k^2 & l^2 & kl & hl & hk \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_A^2 & C_{AB} & C_{AC} & C_{AD} & C_{AE} & C_{AF} \\ C_{AB} & S_B^2 & C_{BC} & C_{BD} & C_{BE} & C_{BF} \\ C_{AC} & C_{BC} & S_C^2 & C_{CD} & C_{CE} & C_{CF} \\ C_{AD} & C_{BD} & C_{CD} & S_D^2 & C_{DE} & C_{DF} \\ C_{AE} & C_{BE} & C_{CE} & C_{DE} & S_E^2 & C_{EF} \\ C_{AF} & C_{BF} & C_{CF} & C_{DF} & C_{EF} & S_F^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h^2 \\ k^2 \\ l^2 \\ kl \\ hl \\ hk \end{pmatrix}$$

где не диагональные члены могут быть записаны как произведение стандартного отклонения на корреляционный член: $C_{ij} = S_i S_j \text{corr}(i,j)$. Это первоначальное представление может быть использовано с полным контролем корреляционных членов, которые должны принадлежать интервалу $[-1, 1]$. При использовании этого представления пользователь не может улучшать все параметры (до 21), потому что некоторые из них вносят вклад в тот же член в квадратичной форме в обратном пространстве. Однако это позволяет более надежно интерпретировать конечные результаты. Существует несколько

специальных представлений для перевода параметров элементарной ячейки из обратного пространства в прямое.

Stephens [9] предложил другую формулу, которая также включает феноменологический лоренцевский вклад в микронапряжения (параметр ξ). Матрица приведена к виду:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \begin{pmatrix} h^2 & k^2 & l^2 & kl & hl & hk \end{pmatrix} [C] \begin{pmatrix} h^2 \\ k^2 \\ l^2 \\ kl \\ hl \\ hk \end{pmatrix} = \sum_{\{H+K+L=4\}}^{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L$$

Какая бы модель не использовалась для учета микронапряжений, может быть использован смешивающий лоренцевский параметр ξ . В программе *FullProf* функция $D_{ST}^2(\alpha_D)$, где α_D - набор параметров C_{ij} или S_{HKL} имеет вид:

$$D_{ST}^2(\alpha_D) = 10^{-8} 8 \text{Ln} 2 \left(\frac{180}{\pi} \right)^2 \frac{\sigma^2(M_{hkl})}{M_{hkl}^2}$$

Если рассматривать анизотропное уширение, связанное с размером частицы, можно использовать достаточно общую феноменологическую модель, используя формулу Шеррера. В ней размерное уширение записано как линейная комбинация сферических гармоник. В настоящее время предполагается, что размерная анизотропия вносит вклад в лоренцевскую компоненту функции Войта. Гауссовский вклад будет введен, используя параметр смешивания, аналогичный введенному для учета анизотропного напряжения. Тогда точная формула для размерного уширения имеет вид:

$$\beta_h = \frac{\lambda}{D_h \cos \theta} = \frac{\lambda}{\cos \theta} \sum_{lmp} a_{lmp} y_{lmp}(\Theta_h, \Phi_h)$$

где β_h - размерный вклад в интегральную ширину рефлекса h , $y_{lmp}(\Theta_h, \Phi_h)$ вещественные части сферических гармоник нормализованные как в [10]. Аргументы - полярные углы вектора h относительно декартовой кристаллографической системы координат. После уточнения коэффициентов a_{lmp} программа вычисляет размер (в ангстремах) по всем векторам обратной

решетки, если функция инструментального уширения приведена в отдельном файле.

Важный тип дефектов, который приводит уширению, подобному размерному уширению пика – это присутствие антифазных доменов и дефектов упаковки. Эти дефекты приводят к избирательному уширению пика, которое не может быть учтено, используя малое количество коэффициентов разложения сферических гармоник. На самом деле только семейство рефлексов, удовлетворяющих определённым правилам, претерпевают уширение. Для таких случаев есть множество размерных моделей, встроенных в *FullProf*, соответствующих определённому набору рефлексов, подверженному уширению.

Для модели, связанное с размерным анизотропным уширением пика квадратичная форма в обратном пространстве, используемое в *FullProf* имеет вид:

$$F(\alpha_Z) = k_S d^2 (\alpha_1 h^2 + \alpha_2 k^2 + \alpha_3 l^2 + \alpha_4 kl + \alpha_5 hl + \alpha_6 hk)$$

где k_S определен как $k_S = 360/\pi^2 \times \lambda \cdot 10^{-3}$ для 2Θ .

Наконец, применимо общее представление для пиковых сдвигов связанных с дефектами или остаточными напряжениями. Положения рефлексов определяются согласно выражениям:

$$2\Theta_S = 2\Theta_B + 2SHIFT d^2 \tan\Theta \times 10^{-2} \text{ (для } 2\Theta),$$

где индекс B обозначает теоретическое положение брегговского угла в бездефектном материале и $SHIFT$ уточняемый параметр сдвига.

В случае, когда сдвиг брегговских рефлексов происходит из-за внешних или остаточных напряжений наиболее корректно использовать обобщенную модель для сдвига: $2\Theta_S = 2\Theta_B + 2S_h d^2 \tan\Theta \times 10^{-2}$ (для 2Θ).

Выражение для расчета скалярной величины S_h для отражения h имеет вид:

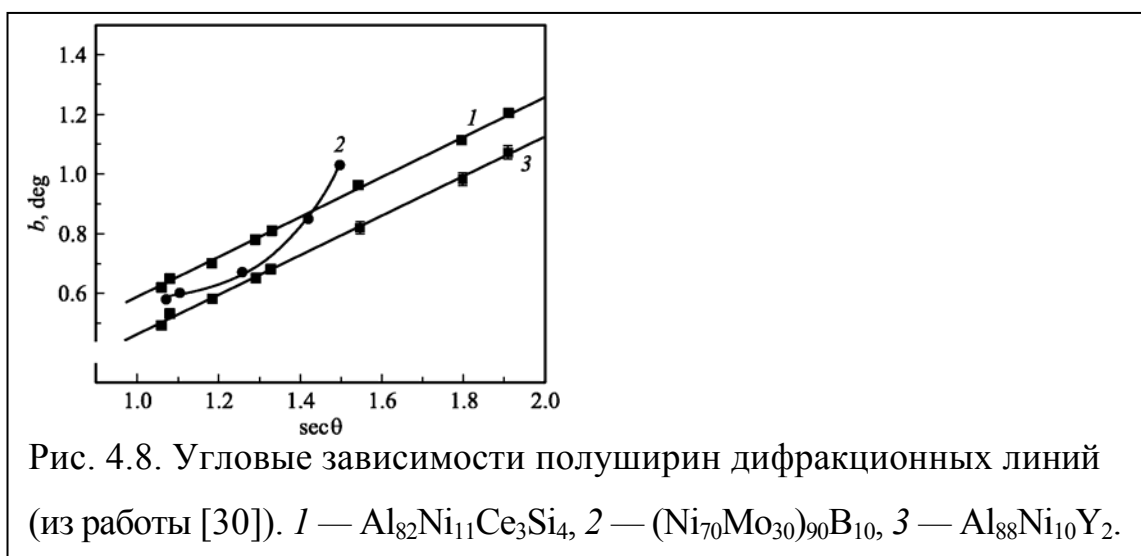
$$S_h = \sum_{\{H+K+L=2\}} D2_{HKL} h^H k^K l^L + \sum_{\{H+K+L=4\}} D4_{HKL} h^H k^K l^L$$

$D2_{HKL}$ и $D4_{HKL}$ – свободные параметры. Для уточнения этих параметров средние параметры элементарной ячейки недеформированного материала должны быть фиксированы при уточнении.

При анализе нанокристаллических материалов возникает естественный вопрос о пластической деформации нанокристаллов, о возможности зарождения и распространения в них дислокаций, являющихся носителями пластической деформации. Это в свою очередь требует исследования структуры нанокристаллов. При изучении нанокристаллических сплавов было замечено, что в сплавах разного состава нанокристаллы одного и того же типа могут быть совершенными или содержать значительное количество дефектов. Так, например, в сплавах на основе алюминия нанокристаллы с гранецентрированной кубической (ГКЦ) решеткой являются совершенными, в то время как в сплавах системы на основе Ni ГЦК-нанокристаллы содержат многочисленные двойники, дефекты упаковки и др. [30]. Как отмечалось в [30], причинами различия в структуре нанокристаллов с одним и тем же типом решетки и полученными одним и тем же способом (контролируемой кристаллизацией аморфной фазы) могут быть как размерный фактор, так и энергии образования дефектов упаковки. В то же время в работе [31] отмечалось, что можно оценить такой критический размер нанобъема, при котором вероятность существования в нем наведенного дефекта резко падает, т.е. существует некий критический размер, выше которого кристаллы обязательно содержат дефекты т. е. прецизионное определение параметров кристаллической решетки и размеров кристаллитов играет важную роль в понимании свойств наноматериалов. Для анализа образующейся структуры удобно использовать значение их размера, выраженное в количестве атомов или атомных плоскостей в данном направлении. В качестве такого размера может быть использована величина вектора Бюргерса. Значение вектора Бюргерса легко вычислить, он составляет, например, для нанокристаллов никеля $b_{Ni} = a_{Ni}/2[110] = 0.250\text{nm}$; $b_{Al} = a_{Al}/2[110] = 0.286\text{ nm}$ для нанокристаллов алюминия. Тогда в пересчете на значение вектора Бюргерса средний размер нанокристаллов составляет $70\text{—}110b$ в сплавах на основе никеля и $40\text{—}45b$ в сплавах на основе алюминия.

Для расчета размера нанокристаллов полезно воспользоваться методом анализа полуширины дифракционных отражений от тех или иных тригонометрических функций дифракционного угла. Размер нанокристаллов в нанокристаллической структуре обычно определяют по уширению дифракционных линий. Однако ширина дифракционной линии может зависеть от ряда причин. Уширение дифракционной линии, обусловленное малым размером области когерентного рассеяния (малым размером кристаллов), пропорционально $\sec\theta$ [14] (θ — дифракционный угол). Такая же зависимость наблюдается и при наличии в структуре дефектов упаковки, но поскольку дефекты упаковки расположены по вполне определенным плоскостям, на линейную зависимость попадут лишь дифракционные отражения, соответствующие одинаковым индексам интерференции (например, (110), (220), (330) и т.д.). Если в кристаллах присутствуют хаотически распределенные дислокации, уширение дифракционных линий будет пропорционально $\lg\theta$. Таким образом, анализируя угловую зависимость уширения, можно оценить, что вносит в него основной вклад.

Поскольку в случае для бездефектных кристаллов полуширина дифракционных линий должна линейно зависеть от секанса дифракционного угла, построение таких зависимостей может позволить разделить совершенные кристаллы и кристаллы с дефектами. Типичная картина такой зависимости приведена на рис. 8.



5. Рентгеновские методы исследования наноматериалов.

5.1 Метод гармонического анализа

5.1.1 Принципы гармонического анализа.

Количественная зависимость ширины интерференционной линии от размера кристаллитов или блоков для материалов с кубической структурой была получена Шеррером и Селяковым:

$$\beta(2\theta) = \frac{k\lambda}{D \cos \theta}, \quad (5.1)$$

где D - размер кристаллита, λ - длина волны рентгеновского излучения, θ - угол Вульфа-Брэггов, $\beta(2\theta)$ - ширина интерференционной линии, k - коэффициент, зависящий от формы кристаллита.

Формула (5.1) может быть использована для расчета величины областей когерентного рассеяния (ОКР), т.е. участков кристаллита с правильным периодическим расположением атомов или с небольшим отклонением от этого строения, которое не нарушает когерентного рассеяния рентгеновских лучей. ОКР могут быть меньше, чем размеры кристаллитов. В этом случае D в формуле (5.1) - величина ОКР.

Уширение интерференционных линий происходит и при наличии в образце напряжений II рода (микронапряжений), которые локализованы в объемах, примерно равных размеру зерен в поликристаллах. Эти напряжения характеризуются величиной относительной деформации $\Delta d/d$, Δd - максимальное отклонение значения межплоскостного расстояния для данной интерференционной линии от среднего значения d . Для кубических кристаллов за меру искажений II рода можно взять величину $\Delta a/a$, где a - средняя величина параметра элементарной ячейки, Δa - максимальное отклонение параметра от среднего значения.

Из теории рассеяния рентгеновских лучей [12] для кристаллов кубической сингонии получено соотношение, устанавливающее связь между шириной интерференционной линии и величиной микронапряжений:

$$\beta(2\theta) = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \operatorname{tg} \theta, \quad (5.2)$$

где $\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle = \langle \varepsilon \rangle$ - средняя относительная деформация.

Наличие микронапряжений и мелкодисперсности существенно влияет на прочность материала. Установлено, что для состояния высокой прочности сплавов характерно наличие больших микронапряжений и высокой дисперсности кристаллитов.

Таким образом, наличие любого из указанных факторов (мелкодисперсности, микроискажений) вызывает уширение интерференционной линии.

На практике линии уширяются, как правило, за счет одновременного влияния двух факторов: измельчения блоков и наличия напряжений II рода. Необходимо уметь их разделять.

Кроме того, ширина линий зависит не только от указанных выше физических факторов (физическое уширение), но и от геометрических (инструментальное уширение). Инструментальное уширение обусловлено рядом причин: расходимостью первичного пучка, проникновением рентгеновских лучей вглубь образца, дублетностью K_α - излучения и т.д. Поэтому экспериментально определенная ширина линии B будет складываться из физического (истинного) уширения - β и инструментального (геометрического) - b . Для того чтобы изучать физическое уширение, необходимо исключить инструментальное. Для этого получают экспериментальные профили линий исследуемого образца и эталона, для которого физическое уширение отсутствует. Эталон должен удовлетворять следующим требованиям:

- 1) линейные размеры блоков должны быть не менее чем 10-4 см;
- 2) микронапряжения должны отсутствовать;

3) положение линий эталона должно совпадать с положением линий исследуемого образца.

Этим требованиям будет удовлетворять эталон, полученный путем отжига исследуемого образца, поскольку отжиг приводит к увеличению блоков мозаики и к снятию микронапряжений.

Пусть $g(x)$ - функция, описывающая форму интерференционной линии эталона, x - расстояние от максимума линии до точки, в которой измерялась интенсивность. Функция $g(x)$ отнормирована так, что $g(0) = 1$. Обозначим $I_{\max g}$ - значение интенсивности в максимуме интерференционной линии, тогда интегральная ширина линии может быть определена как

$$b = \frac{\int I_{\max g} g(x) dx}{I_{\max g}} = \int g(x) dx. \quad (5.3)$$

Аналогично для β и B запишем

$$\beta = \frac{\int I_{\max f} f(x) dx}{I_{\max f}} = \int f(x) dx, \quad (5.4)$$

$$B = \frac{\int I_{\max h} h(x) dx}{I_{\max h}} = \int h(x) dx, \quad (5.5)$$

где $f(x)$ - функция, описывающая форму интерференционной линии при наличии только физического уширения, $h(x)$ - функция, описывающая форму линии исследуемого образца.

Связь между функциями $f(x)$, $g(x)$ и $h(x)$ задается соотношением:

$$h(x) = \int g(\xi) f(x - \xi) d\xi, \quad (5.6)$$

где ξ - текущая координата.

Если известны $g(x)$ и $f(x)$, то можно определить β/B и b/B и установить связь между ними. Но экспериментально определяются лишь $g(x)$ и $h(x)$ и нельзя найти форму кривой физического (или дифракционного) размытия $f(x)$. Для решения этой задачи используется один из следующих методов: метод аппроксимации, гармонического анализа и метод моментов. Все эти методы основаны на анализе формы интерференционных линий.

Метод гармонического анализа основан на анализе формы профиля экспериментально полученных линий. Фурье-преобразование распределения интенсивности возле узлов обратной решетки дает представление о нарушениях кристаллической структуры, вызвавших размытие этих узлов. Преимущество метода гармонического анализа перед методом аппроксимации состоит в том, что он не требует произвольного выбора аппроксимирующих функций.

Как уже отмечалось, функция $h(x)$ является сверткой функций $g(x)$ и $f(x)$ (см. (5.6)). Интеграл в соотношении (5.6) можно заменить суммой:

$$f(x) = \sum_{\partial\xi} g(x) f(x - \xi) \partial\xi, \quad (5.7)$$

Разложим все три функции в ряд Фурье на некотором интервале $(-\alpha/2, +\alpha/2)$:

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} F(t) \exp(-2\pi i t x / \alpha), \quad (5.8)$$

$$g(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} G(t) \exp(-2\pi i t x / \alpha), \quad (5.9)$$

$$h(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} H(t) \exp(-2\pi i t x / \alpha), \quad (5.10)$$

где t - целое число.

Интервал суммирования выбирается от точки, соответствующей максимальной интенсивности, до точки, где кривые $h(x)$ и $g(x)$ сливаются с линией фона. Фурье коэффициенты $F(t)$, $G(t)$, $H(t)$ - в общем случае комплексные числа, которые можно вычислить, используя выражения типа

$$F(t) = \frac{1}{\alpha} \int_{-\alpha/2}^{+\alpha/2} f(x) \exp(2\pi i t x / \alpha) dx.$$

Подставив выражения (5.8-5.10) в (5.7) и проведя соответствующие преобразования, получают связь между $F(t)$, $G(t)$, $H(t)$:

$$\alpha F_n^\partial = \frac{G_n^\partial H_n^\partial + G_n^M H_n^M}{G_n^{\partial 2} + G_n^{M2}}; \quad \alpha F_n^M = \frac{G_n^\partial H_n^M + G_n^M H_n^\partial}{G_n^{\partial 2} + G_n^{M2}}. \quad (5.11)$$

(Буквами d и m обозначены действительные и мнимые части, n - номер коэффициента Фурье).

Таким образом, разложив экспериментально полученные кривые $g(x)$ и $h(x)$ в ряд, находят коэффициенты Фурье $F(t)$ функции $f(x)$, синтезируют функцию и определяют для нее наиболее подходящую аналитическую форму.

Как показано в [14], распределение интенсивности в интерференционной линии может быть представлено в виде ряда:

$$P(2\theta) = K(\theta)N \sum (F_n^d \cos 2\pi n h_3 + F_n^m \sin 2\pi n h_3), \quad (5.12)$$

где $F_n^d = (N_n / N_3) \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$, $F_n^m = (N_n / N_3) \langle \sin 2\pi l Z_n \rangle$.

Соотношение (5.12) справедливо для кристаллов с кубической, тетрагональной и ромбической структурой. При его выводе использованы следующие предположения и обозначения:

- кристалл представлен в виде колонн, состоящих из ячеек вдоль оси \vec{a}_3 ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ - элементарные трансляции);
- каждый рефлекс описывается индексами (001); N_3 - среднее число ячеек в колонне;
- N_n - среднее число пар ячеек в колонне, разделенных n - числом штук ячейками, n может меняться от $-\infty$ до $+\infty$;
- Z_n - смещение вершины элементарной ячейки, вызванное микронапряжениями;
- $K(\theta)$ - множитель, учитывающий число колонн в кристалле, рассеивающих аддитивно.

F_n^m обращается в ноль, если положительные и отрицательные значения Z_n равновероятны, т.е. если максимум интерференционной линии не смещается из положения, соответствующего неискаженной решетке. При пластической деформации металлов обычно не наблюдается существенного смещения максимумов, поэтому приближенно можно считать $F_n^m = 0$.

Так как физическое уширение вызвано и мелкодисперсностью и микроискажениями, то можно записать

$$F_n^o = (N_n / N_3) \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle = A_n^{об} = A_n^{бл} A_n^{ми}, \quad (5.13)$$

где $A_n^{об}$ - коэффициент, включающий суммарный эффект малости областей когерентного рассеяния (блоков) и наличие микроискажений, $A_n^{бл}$ - коэффициент, зависящий от размера блоков, $A_n^{ми}$ - коэффициент, зависящий от величины микроискажений. При этом $A_n^{бл} = N_n / N_3$, $A_n^{ми} = \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$.

При $n = 0$ величина $N_n = N_3$ и $Z_n = 0$, т.е. при $n = 0$ коэффициент $A_0^{об} = A_0^{бл} = A_0^{ми} = 1$. Следовательно, экспериментально определяемые величины $A_n^{об}$ должны быть нормированы на 1.

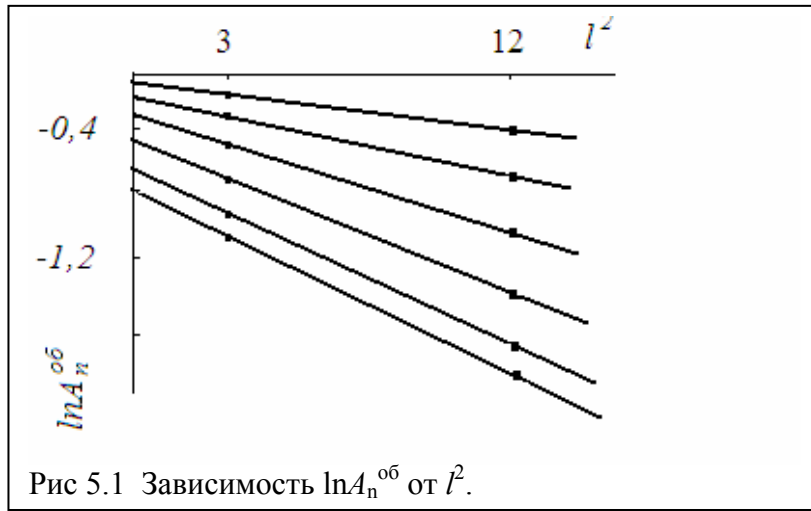
Величину N_3 можно найти из начального наклона зависимости $A_n^{бл}$ от n [14]. Преобразуем коэффициент $A_n^{ми} = \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$, учитывая, что при малых n и l произведение $2\pi l Z_n$ также мало (Z_n тоже мало). Поэтому $\cos 2\pi l Z_n$ можно разложить в ряд, ограничившись двумя членами:

$$A_n^{ми} = \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle \approx 1 - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle \approx \exp(-2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle).$$

С учетом вышеизложенного прологарифмируем выражение (5.13) для $A_n^{об}$

$$\ln A_n^{об} = \ln A_n^{бл} - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle. \quad (5.14)$$

Если имеются две интерференционные линии, являющиеся отражениями разных порядков от одной и той же плоскости, то по ним можно провести раздельное определение величины дисперсности и микронапряжений. Для этого строят график зависимости $\ln A_n^{об}$ от l^2 (или $1/d^2$) при небольших n (1, 2, 3, 4, 5, 6). На этом графике (рис. 5.1) отрезки, отсекаемые прямыми на оси ординат, соответствуют величинам $A_1^{бл}$, $A_2^{бл}$..., тангенс угла наклона прямых равен $2\pi^2 \langle Z_n^2 \rangle$.



Номер коэффициента Фурье n связан с расстоянием в кристаллической решетке L_n выражением

$$L_n = na_3 = n 2\text{tg}\theta d_{hkl} / \alpha, \quad (5.15)$$

где α - экспериментальный интервал разложения (в масштабе 2θ , выраженный в радианах); d_{hkl} - межплоскостное расстояние; (hkl) - индексы отражения, n - номер коэффициента Фурье.

Изменение длины отрезка L_n , обусловленное микроискажениями, равно $\Delta L_n = a_3 Z_n$. Величина относительной деформации ε на отрезке L_n определяется из соотношения:

$$\varepsilon = \sqrt{\langle \Delta L_n^2 \rangle} / L_n, \quad (5.16)$$

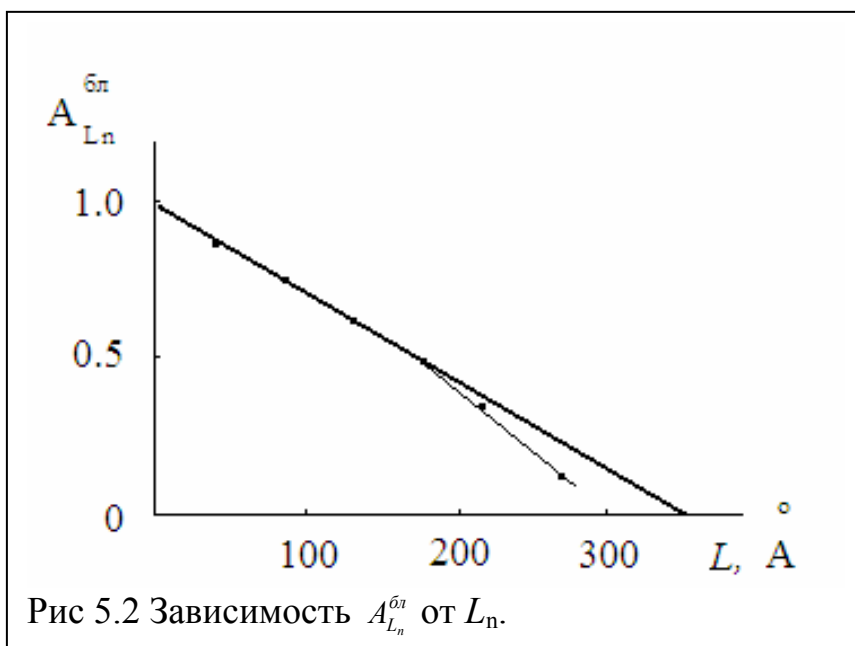
где $\sqrt{\langle \Delta L_n^2 \rangle} = a_3 \sqrt{\langle Z_n^2 \rangle} = d_{hkl} \sqrt{\ln A_n^{\text{об}} - \ln A_n^{\text{об}}} / (\pi\sqrt{2})$, $d_{hkl} = a_3/l$.

Выражение $A_n^{\text{об}} = N_n / N_3$ можно преобразовать (см. [14,16]) к виду:

$$\left. \frac{dA_{L_n}^{\text{об}}}{dL_n} \right|_{L_n=0} = -\frac{1}{N_3 d_{hkl}} = -\frac{1}{\langle D \rangle}, \quad (5.17)$$

где $\langle D \rangle$ - средний размер блока когерентного рассеяния в направлении \vec{a}_3 .

Используя найденные из графика на рис. 5.1 значения $A_{L_n}^{\text{об}}$, строят график зависимости $A_{L_n}^{\text{об}} = f(L_n)$ и на нем проводят касательную через точки $A_{L_1}^{\text{об}}$, $A_{L_2}^{\text{об}}$, $A_{L_3}^{\text{об}}$. Отсекаемый на оси абсцисс отрезок определяет $\langle D \rangle$ (рис. 5.2).



Съемка профилей линий производится в дискретном режиме (съемка “по точкам”). Для того чтобы профили линий были воспроизведены наиболее точно, необходимо производить измерения, используя узкую щель перед счетчиком с маленьким шагом сканирования. Ширина щели перед счетчиком не должна превышать $1/5$ ширины линии эталона на половине ее высоты. Угловая ширина щели перед счетчиком может быть вычислена по ее линейной ширине и расстоянию от щели до оси гониометра.

5.1.2 Методика разделения дублета спектральной линии K_α

При съемке в характеристическом излучении следует вносить в полученные результаты поправку на дублетность спектральной линии, так как получаемая интерференционная картина представляет собой наложение независимых α_1 и α_2 - кривых. В частности, при определении величины микронапряжений и размеров областей когерентного рассеяния методом аппроксимации введение такой поправки является необходимым для правильного выбора аппроксимирующей функции.

Общее уширение дифрактометрических кривых является функцией увеличивающегося с ростом θ междублетного расстояния δ :

$$\delta(2\theta)_{pad} = 2(\lambda_{\alpha 2} - \lambda_{\alpha 1}) \operatorname{tg} \theta / \lambda_{\alpha 1}. \quad (5.18)$$

Для разделения дублета воспользуемся методом Речингера, в основу которого положено предположение о том, что формы линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ одинаковы, а интегральная интенсивность $K\alpha_1$ - линии в 2 раза больше интенсивности $K\alpha_2$ - линии. Пусть в точке А (рис. 5.3) с координатой $2\theta_1$ интенсивность обеих линий практически равна нулю. Тогда в точке В, находящейся на расстоянии δ от точки А, интенсивность линии $K\alpha_1$ равна нулю и вся интенсивность I_B обусловлена линией $K\alpha_2$. Для точки С с координатой $(2\theta_1 - 2\delta)$ интенсивность будет складываться из $I_{K\alpha_1}$ и $I_{K\alpha_2}$, причем $I_{K\alpha_1}$ в этой точке будет в два раза больше $I_{K\alpha_2}$, найденной в точке В, т.е. $I_C(2\theta_1 - 2\delta) = I_{K\alpha_1}(2\theta_1 - 2\delta) + I_{K\alpha_2}(2\theta_1 - 2\delta)$ или

$$I_C(2\theta_1 - 2\delta) = 2I_B(2\theta_1 - \delta) + I_{K\alpha_2}(2\theta_1 - 2\delta). \quad (5.19)$$

Из последнего уравнения, зная $I_B(2\theta_1 - \delta)$ и $I_C(2\theta_1 - 2\delta)$ из эксперимента, можно найти $I_{K\alpha_2}$ в точке С. Такое разделение можно провести в любой из точек с координатами $(2\theta_1 - \delta)$. Так как между точками А и В измеренная интенсивность равняется интенсивности только $I_{K\alpha_2}$, то за начало разделения может быть выбрана любая точка из этого интервала.

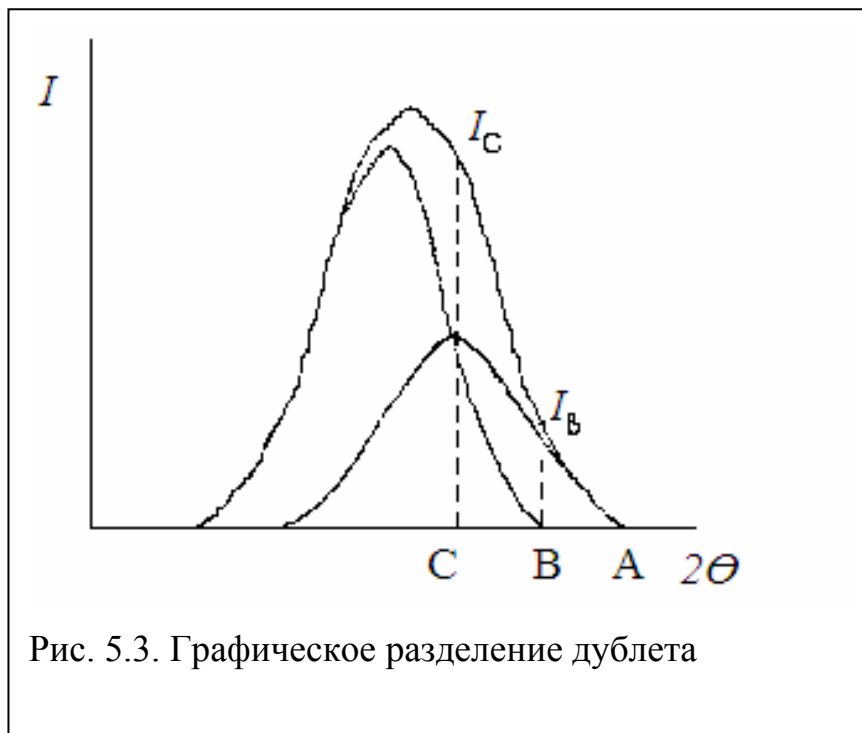


Рис. 5.3. Графическое разделение дублета

В эксперименте необходимо снять в дискретном режиме дифракционные линии (111) и (222) нанокристаллического образца и эталона при одинаковом режиме работы рентгеновского дифрактометра. Найти величину относительной среднеквадратичной деформации и размеры областей когерентного рассеяния медноникелевого сплава методом гармонического анализа. Для каждого дифракционного максимума произвести удаление фона. Выбрать интервал разложения для самой размытой линии (линия (222) для деформированного образца). Для линии (111) интервал рассчитать по формуле:

$$\alpha(2\vartheta)_{111} = \alpha(2\vartheta)_{222} \cos\vartheta_{222} / \cos\vartheta_{111}. \quad (5.20)$$

Интервалы разложения эталонной и исследуемой линий должны быть одинаковыми. Разбить полученные интервалы на 40 частей таким образом, чтобы 21-ая точка соответствовала максимуму интенсивности дифракционной линии. Измерить интенсивности для каждой точки интервала разложения всех

дифракционных максимумов.

Определить коэффициенты Фурье $A_n^{об}$ функции физического уширения $f(x)$ для линий (111) и (222) образца, используя программу для расчета коэффициентов Фурье.

Построить график зависимости $\ln A_n^{об}$ от $(h^2+k^2+l^2)$, $(h_1k_1l_1) = (111)$, $(h_2k_2l_2) = (222)$. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, определить $\ln A_{L_n}^{об}$. Определить масштаб L_n (расстояние в кристаллической решетке) по формуле (5.15). Определить величину относительной среднеквадратичной деформации ε_n на отрезке L_n из соотношения:

$$\varepsilon = \sqrt{\langle \Delta L_n^2 \rangle} / L_n,$$

$$\text{где } \sqrt{\langle \Delta L_n^2 \rangle} = a_3 \sqrt{\langle Z_n^2 \rangle} = d_{hkl} \sqrt{\ln A_n^{\ddagger} - \ln A_n^{\prime\ddagger}} / (\pi\sqrt{2}), \quad d_{hkl} = a_3/l.$$

Построить график $A_{L_n}^{об} = f(L_n)$ и, проведя касательную через $A_{L_1}^{об}$, $A_{L_2}^{об}$ и, по возможности, через $A_{L_3}^{об}$, найти величину отсекаемого на оси абсцисс

отрезка, который равен среднему значению величины области когерентного рассеяния - $D_{\text{о.к.р.}}$.

5.2. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУР).

Метод разработан Гинье в 1939 году. Явление МУР рентгеновских лучей аналогично рассеянию света на диспергированных непрозрачных частицах. Пример этого: диффузная корона вокруг луны, когда свет рассеивается на частичках тумана. Такой же эффект возникает при прохождении пучка рентгеновских лучей сквозь образец с флуктуацией плотности или флуктуацией распределения электронов. Из-за короткой длины волны рентгеновских лучей размер рассеивающего объема примерно 2 – 200 нм, а углы рассеивания $\theta < 1^\circ$. МУР можно интерпретировать с помощью построения Эвальда: с уменьшением размера кристаллита каждый узел обратной решетки (в том числе и нулевой) расширяется. Тогда при пересечении нулевого узла сферой Эвальда вблизи первичного пучка возникают рассеянные лучи, угол отклонения которых определяется размерами нулевого узла, а значит и размерами частиц.

Следует отметить, что форма и размеры всех узлов обратной решетки одинаковы, и не зависят от положения узла в обратном пространстве. Ширина дифракционного максимума определяется размерами узла обратной решетки лишь вдоль вектора обратной решетки \vec{H} и не зависит от размытия узла в других направлениях. При одинаковом размытии всех узлов обратной решетки вдоль вектора \vec{H} переход от обратного пространства к пространству углов рассеяния 2θ приводит к возрастанию размытия рефлекса с ростом угла по закону $1/\cos\theta$.

Анализ распределения интенсивности рентгеновского излучения вблизи нулевого узла обратной решетки, то есть рассеянного под малыми углами (вблизи первичного пучка, $\theta < 1^\circ$) позволяет получить сведения о форме и размерах рассеивающих кристаллитов. Этот метод получил название малоуглового рассеяния (МУР).

С уменьшением размеров кристаллитов наряду со всеми узлами обратной решетки расширяется и нулевой узел (с $\vec{H}=0$). Однако нулевой узел имеет некоторые преимущества по сравнению с остальными узлами. Во-первых, нулевой узел не размывается за счет микронапряжений (т.е. при наличии в образце деформированных областей), так как при $\theta=0$ $\operatorname{tg}\theta=0$. Во-вторых, в нулевом узле обратной решетки интерференционный максимум наблюдается всегда, независимо от внутренней структуры кристалла, так как разность хода волн, рассеянных атомами, даже беспорядочно расположенных внутри объекта, при $\vec{H} \rightarrow 0$ равна нулю. Это означает, что нулевой интерференционный максимум наблюдается и для аморфных объектов. Размеры этого максимума определяются размерами объекта. Например, объект в виде цилиндра с равномерно распределенной электронной плотностью ρ дает в обратном пространстве интерференционную функцию в виде диска, толщина которого определяется высотой цилиндра, а размеры в плоскости диска – толщиной. Этот диск будет соответствовать узлу обратной решетки с $h=0$, а другие плоскости с $h=1$, $h=2$ и т.д. исчезнут, если нет периодического изменения электронной плотности внутри кристалла.

Исследование нулевого узла связано с определенными экспериментальными трудностями. Первичный пучок при обычных условиях получения экспериментальной дифрактограммы имеет расходимость большую, чем расходимость, определяемую дифракционным расширением нулевого узла и интерференционный максимум «тонет» в первичном пучке. Поэтому при исследовании малоуглового рассеяния необходима дополнительная монохроматизация и хорошее колиммирование первичного пучка. Кроме того, из-за малой интенсивности МУР возникают трудности с регистрацией рассеянных лучей.

Рассмотрим подробнее рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами системой сферических частиц одинаково малых размеров (монодисперсная система). На малых расстояниях (при рассеянии под малыми углами) не сказывается неоднородность распределения электронной

плотности $\rho(\vec{r})$ внутри частицы и можно считать электронную плотность постоянной

$\rho(\vec{r}) = \rho$. Амплитуда волны, рассеянной отдельной частицей в любом направлении, отнесенная к амплитуде рассеяния одним электроном (по Томсону):

$$A(\vec{S}) = \int_0^R U(\vec{r}) \frac{\sin Sr}{Sr} dr, \quad (5.21)$$

где $S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, $U(\vec{r})$ – радиальная функция распределения электронной плотности в частице, R – радиус частицы. Так как $\theta \rightarrow 0$ и радиус R мал то $Sr \rightarrow 0$ и функцию $\sin Sr$ можно разложить в ряд.

$$A(\vec{S}) = \int_0^R U(\vec{r}) \cdot \left(1 - \frac{(Sr)^2}{3!}\right) dr = \left(1 - \frac{S^2 R_0^2}{6}\right) \cdot \int_0^R U(\vec{r}) dr, \quad (5.22)$$

где R_0 – электронный радиус инерции (эквивалентен радиусу (моменту) инерции в механике), который определяется как $R_0^2 = \frac{\int_0^R U(\vec{r}) r^2 dr}{\int_0^R U(\vec{r}) dr}$ и так как $\rho = \text{Const}$ и $U(\vec{r}) = 4\pi r^2 \rho(\vec{r})$, то $R_0^2 = \frac{\int_0^R r^4 dr}{\int_0^R r^2 dr}$. В частности для сферической частицы $R_0 = R\sqrt{3/5}$. Точнее было бы назвать R_0 электронным радиусом инерции сферической частицы относительно ее центра тяжести (для частиц произвольной формы вводят R_0 вокруг некоторого направления).

Учтем, что

$$\int_0^R U(\vec{r}) dr = n \quad (5.23)$$

число электронов в частице (вернее разность между числом электронов в частице и в окружающем объеме, так как амплитуда рассеяния A пропорциональна $(\rho_{\text{частицы}} - \rho_{\text{окружения)})$.

Тогда

$$A = n(1 - S^2 R_0^2 / 6) \approx n \exp(-S^2 R_0^2 / 6). \quad (5.24)$$

Это так называемое приближение Гинье. В случае разряженной монодисперсной системы, когда можно пренебречь интерференцией лучей, рассеянных разными частицами, интенсивность рассеяния системой, состоящей из N-штук частиц равна:

$$I = I_e N A^2 = I_e N n^2 e^{-\frac{S^2 R_0^2}{3}} = I_e N n^2 e^{-\frac{4\pi^2 R_0^2 \varepsilon^2}{3\lambda^2}}, \quad (5.25)$$

где $\varepsilon = 2\theta$, так как при $\theta \rightarrow 0$ $S \approx 4\pi\theta\lambda$, $I_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1}{r^2}$ - интенсивность по Томсону, I_0 - интенсивность первичного пучка. Для расчета размера частиц анализируют экспериментальную угловую зависимость распределения интенсивности рассеянных рентгеновских лучей в малых углах

$$\ln \frac{I}{I_0} = \ln N n^2 I_e - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} R_0^2 \varepsilon^2. \quad (5.26)$$

Отрезок, отсекаемый по оси ординат графика зависимости $\ln I/I_0 = f(\varepsilon^2)$, позволяет определить число частиц в системе – N , угловой коэффициент наклона – электронный радиус инерции R_0 , и, соответственно, средний размер кристаллитов.

5.3. Определение толщины и количества слоев в многослойных наноматериалах (сверхрешетках).

Успехи современной сверхвысоковакуумной технологии в последнее время позволили получать принципиально новые объекты – тонкие многослойные кристаллические пленки с толщинами слоев порядка нескольких нанометров. В таких слоистых микроструктурах наблюдаются уникальные физические свойства, которые в массивных материалах наблюдаются слабо или вообще отсутствуют. Так, в многослойных металлических магнитных пленках на основе переходных металлов Fe/Cr наблюдается аномально большая величина магнитосопротивления (эффект гигантского магнитосопротивления). Обнаруженный в этой системе магниторезистивный эффект в несколько раз больше чем у пермаллоя –

материала, широко используемого в технике в качестве магниторезистивных датчиков.

Появление нового класса веществ, таких как тонкие пленки и сверхрешетки с толщиной слоев в десятые доли нанометра, вызвало необходимость разработки новых методов их контроля и аттестации. Одним из таких методов является малоугловая рентгеновская дифрактометрия, позволяющая изучать структуры тончайших слоев вплоть до отдельных монослоев.

Многослойные структуры могут быть сформированы как из атомно-неупорядоченных слоев, так и из слоев, имеющих упорядоченную структуру. В последнем случае возможно получение сверхрешеток – многослойных структур, имеющих искусственную периодичность по структурным и физическим свойствам в одном из направлений. Для получения сверхрешеток необходимо, чтобы составляющие ее компоненты обладали схожим кристаллическим строением и близкими параметрами решетки. Следовательно, сверхрешетка, как и обычное кристаллическое твердое тело, должна обладать трансляционной симметрией.

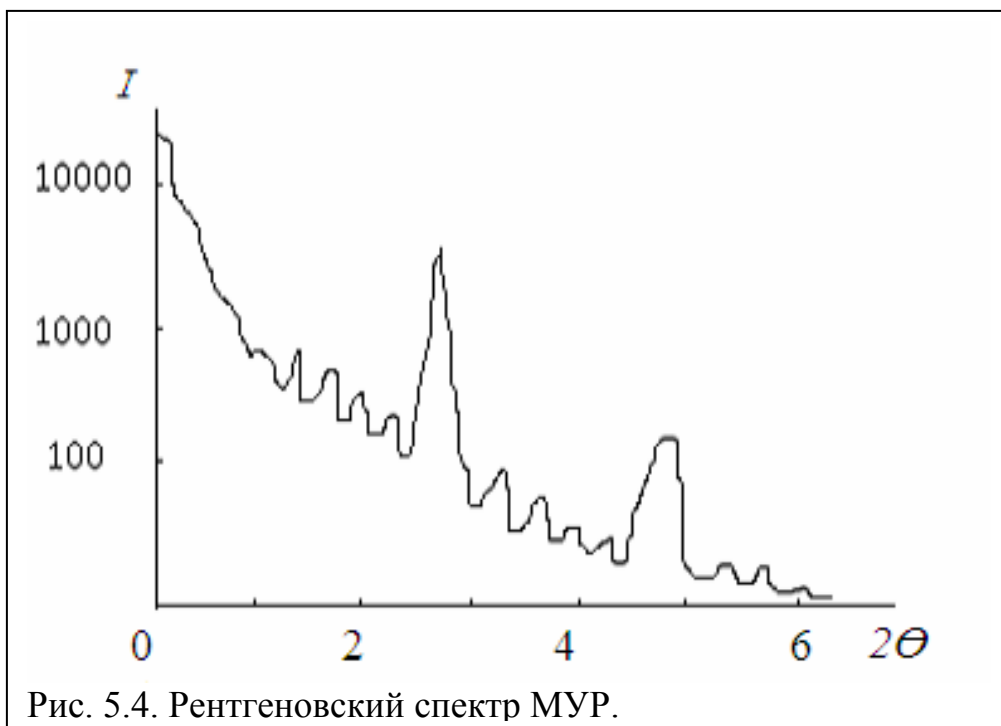


Рис. 5.4. Рентгеновский спектр МУР.

Малоугловая дифракция проводится в углах $2\theta = 1 - 12^\circ$, т.е. в области спадающего основного максимума (центрального пучка). Если в этой области находится брэгговский пик от сверхрешетки, то в эксперименте наблюдается картина наложения интенсивности спадающего центрального пучка и интенсивности этого пика. Зная функцию распределения интенсивности у основного максимума и проведя вычитание из функции распределения интенсивности дифракционного сигнала сверхрешетки получим картину интенсивности сверхрешеточных пиков. Следует отметить необходимость учета влияния преломления. Тогда формула Вульфа- Брэггов принимает вид:

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{n\lambda}{2\Lambda} \right)^2 + 2\bar{\delta}, \quad (5.27)$$

где θ - угол Вульфа-Брэггов,

λ - длина волны рентгеновского излучения,

n – порядок отражения,

$1 - \bar{\delta}$ - средний показатель преломления,

Λ - период сверхрешетки.

Используя данную формулу можно рассчитать период сверхрешетки Λ . Следует отметить, что чем ближе сверхрешеточный дифракционный рефлекс к центральному пучку, т.е. чем меньше угол θ (больше период сверхрешетки), тем более четкая дифракционная картина и вероятность зарегистрировать сверхрешеточные пики более высоких порядков увеличивается, но обсчет этой картины усложняется. С другой стороны, если сверхрешетка с малым периодом (менее 1,8 нм), то дифракционный пик находится в углах θ больше 6° и обработать этот пик гораздо легче, но его сложнее зарегистрировать из-за большой удаленности от центрального пучка. Качество дифракционной картины в малых углах также сильно зависит от числа пар слоев в сверхрешетке (чем больше пар слоев, тем более узкие пики). Следовательно, анализируя дифракционный спектр в малых углах, можно определить период сверхрешетки. Во многих

сверхрешетках Λ используется для описания структурного беспорядка. Тип и состав структурного беспорядка (флуктуации толщины слоев, внутренние нарушения и т.д.) может иметь величину эффекта относительной интенсивности дифракционного пика. Структурная когерентная длина ζ , то есть расстояние, под которым атомные позиции имеют квантовую корреляцию, может быть найдена из полуширины на половине высоты дифракционного максимума Δ_{HWM} :

$$\zeta = \frac{\lambda}{4 \sin \frac{\Delta_{HWM}}{4}}. \quad (5.28)$$

На дифрактограммах присутствуют четко выраженные осцилляции, расположенные между сверхрешеточными пиками разных порядков (кессинговские осцилляции). Они свидетельствуют о интерференции рентгеновских лучей на границах раздела сверхрешеточных периодов, число осцилляций $n = N - 1$, где N – число пар слоев исследуемого образца. Структурные особенности межслойных границ проявляются, в основном, в различиях интенсивности второго брэгговского пика, а также в форме и глубине кессинговских осцилляций между брэгговскими пиками.

Определение структуры межслойных границ сверхрешеток проводится рефлектометрическими исследованиями с помощью рентгеновского дифрактометра по стандартной схеме $\theta - 2\theta$ с монохроматором на первичном пучке. Интенсивность отраженного от поверхности сверхрешетки рентгеновского пучка измеряется как функция вектора рассеяния $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, где θ - угол между падающим пучком и поверхностью образца.

Структурные характеристики сверхрешеток определяются из анализа рефлектометрических данных, основанного на методе моделирования. Модельная многослойная система (сверхрешетка) предполагается состоящей из однородных слоев, каждый толщиной d с комплексным показателем преломления n . Неидеальность структуры каждой межслойной границы характеризуется среднеквадратичной шероховатостью σ . Первоначально

сверхрешетке ставится в соответствие идеальный профиль, параметры которого в дальнейшем уточняются по мере обработки экспериментальных результатов.

При расчете модельных рентгеновских спектров используется динамический подход, предложенный В.Коном [17]. Учет влияния неидеальности межслойных границ проводится на основе метода, предложенного в работе [18]. Метод В.Кона базируется на рекуррентных формулах, связывающих коэффициенты отражения R_1 на границе раздела сред 1 и 2 с коэффициентом отражения R_0 на границе раздела 0 и 1:

$$R_1 = r_{22} + \frac{t_{21} \cdot t_{12} \cdot R_0}{1 - r_{11} \cdot R_0}, \quad (5.29)$$

где r_{11} , r_{22} , t_{12} , t_{21} - коэффициенты отражения и прохождения Френеля, скорректированные с учетом неидеальности границы раздела [19]:

$$t_{12} = \frac{2k_2}{k_2 + k_1} \exp\left(i \frac{k_1 d_1}{2}\right) \exp\left(i \frac{k_2 d_2}{2}\right); \quad (5.30)$$

$$t_{21} = \frac{2k_1}{k_2 + k_1} \exp\left(i \frac{k_1 d_1}{2}\right) \exp\left(i \frac{k_2 d_2}{2}\right); \quad (5.31)$$

$$r_{11} = \frac{k_1 - k_2}{k_2 + k_1} \exp\left(i \frac{k_1 d_1}{2}\right) \exp(-2k_1 k_2 \sigma_{12}^2); \quad (5.32)$$

$$r_{22} = \frac{k_2 - k_1}{k_2 + k_1} \exp\left(i \frac{k_2 d_2}{2}\right) \exp(-2k_1 k_2 \sigma_{12}^2); \quad (5.33)$$

В выражениях (5.30) – (5.33) волновой вектор в слое $k_i = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_i^2 - \cos^2 \theta}$, σ_{12} - среднеквадратичная шероховатость межслойной границы.

При сравнении расчетных и экспериментальных рентгеновских спектров необходимо учитывать влияние инструментальных факторов. Наиболее существенные искажения в измеряемом спектре связаны с ограниченностью линейных размеров образца, немонахроматичностью и расходимостью первичного пучка. Для корректировки идеальных расчетных значений интенсивности спектров I_{id} вводятся следующие инструментальные поправки.

1). Ограниченность линейных размеров образца.

Как правило, в рефлектометрических эксперименте образец юстируется таким образом, что при нулевом угле падения θ в детектор попадает половина прямого рентгеновского пучка. По мере увеличения угла θ образец перекрывает попадающий в детектор прямой пучок. Таким образом, при малых углах падения в детектор попадает часть прямого пучка. В этом случае скорректированная интенсивность I_{cor} с хорошей точностью описывается зависимостью:

$$I_{cor}(\theta) = \frac{1}{2} + \left(I_{id} - \frac{1}{2} \right) \frac{l \sin \theta}{L}, \quad \sin \theta \leq \frac{L}{l}, \quad (5.34)$$

$$I_{cor}(\theta) = I_{id}(\theta), \quad \sin \theta > \frac{L}{l}, \quad (5.35)$$

где L - поперечная ширина пучка, l - длина образца.

2). Немонохроматичность и расходимость падающего пучка

Немонохроматичность падающего пучка рентгеновского излучения, его расходимость и конечность угловой апертуры детектора могут приводить к тому, что при длине волны λ и угле регистрации 2θ на детекторе будет регистрироваться излучение в диапазоне векторов рассеяния $[q - \Delta q; q + \Delta q]$,

$$\Delta q = q \sqrt{\left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right)^2 + (\text{ctg} \theta \cdot \Delta \theta)^2} \quad (5.36)$$

здесь $\Delta \lambda$ – погрешность в определении длины волны, $\Delta \theta$ - погрешность в определении угла. Результирующая интенсивность I_{res} получается из идеальной интенсивности после ее свертки с инструментальной функцией W :

$$I_{res}(q) = \int_{q-\Delta q}^{q+\Delta q} W(q' - q) I_{cor} dq'. \quad (5.37)$$

При проведении расчетов используется гауссово приближение инструментальной функции.

Параметры модели определяются путем минимизации квадратов отклонений экспериментального и расчетного значений логарифма интенсивности $\lg I(q)$:

$$\chi^2 = \frac{1}{N - M} \sum_{i=1}^N [\lg I_{\text{exp}}(q_i) - \lg I_{\text{calc}}(q_i)]^2, \quad (5.38)$$

где N - число экспериментально измеряемых точек, M - число определяемых при минимизации параметров.

Уточняемыми параметрами являются толщина каждого слоя и среднеквадратичная шероховатость каждой межслойной границы. Показатели преломления слоев, образующих сверхрешетку, берутся из справочных таблиц.

6. Нейтронографические методы исследования наноматериалов.

6.1 Введение.

Интенсивное исследование наноструктурных магнитных материалов обусловлено их необычными свойствами. Ключевую позицию в понимании физических свойств данных объектов занимает исследование физической и химической структуры наноматериалов. Обладая достоверной информацией о физической и химической структуре наноматериала, можно предсказать его физические свойства. Применение постоянно эволюционирующих теоретических и численных методов позволит, вскоре, предсказать магнитные свойства наноматериалов на макроскопическом уровне. Но прежде необходимо добиться четкого количественного описания магнитной структуры на микроскопическом уровне. Решение данной проблемы возможно с использованием методов нейтронографии, которые позволяют исследовать кристаллическую и магнитную структуру в атомном масштабе на образцах малых размеров. Так, например, эксперименты по упругому нейтронному рассеянию на наноструктурных магнитных “тонких плёнках” привели возникновению таких моделей как “сверхрешётка” и “слоистая плёнка”. В данной главе мы обсудим роль нейтронографии в изучении неупорядоченных наноструктурных и наноманитных материалов.

6.2. Нейтрон. Взаимодействие нейтронов с веществом.

6.2.1 Свойства нейтронов.

Слово «нейтрон» происходит от латинского “netter” – ни тот, ни другой, идеальный инструмент для исследования статических и динамических свойств материалов на атомном уровне. Нейтрон был открыт Джемсом Чедвиком в 1932 г., а уже через 4 года была продемонстрирована дифракция нейтронного пучка, как результат его рассеяния на исследованном образце.

Впервые нейтроны были зарегистрированы при бомбардировке ядер бериллия α -частицами:



Нейтрон не имеет электрического заряда. Нижний предел возможного заряда нейтрона меньше, чем $10^{-18} e$. Считают, что нейтрон состоит из трех кварков (двух d-кварков с зарядом $-1/3$ и одного u-кварка с зарядом $+2/3$) трех цветов, образующих бесцветную комбинацию. Масса нейтрона равна $m_n = 1.675 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1.009 \text{ а.е.м.} = 939.5 \text{ МэВ}$;

Нейтрон обладает механическим моментом (спином), равным $1/2$ (в единицах $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с.}$). Нейтрон подчиняется статистике Ферми-Дирака. Зарядовое распределение внутри нейтрона приводит к наличию у него аномально большого магнитного момента $\mu_n = -\gamma \cdot \mu_N = 1.913 \mu_N$, где $\mu_N = e\hbar/2m_p$ – ядерный магнетон.

Хотя нейтрон часто рассматривается как классическая частица, нейтронный пучок лучше описывать в эксперименте по рассеянию, как волну с длиной волны Де Бройля λ

$$\lambda = h/m_n v,$$

(6.2)

где $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с.}$ Импульс нейтрона \mathbf{p} и волновой вектор \mathbf{k} связаны соотношением:

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = (h/\lambda) \mathbf{n}, \quad (6.3)$$

где \mathbf{n} – единичный вектор, в направлении распространения нейтронов.

Кинетическая энергия нейтрона равна:

$$E = 0.08617 \cdot T = 5.227 \cdot v^2 (\text{км/с}) = 2.072 \cdot k^2 (\text{\AA}^{-1}) = 81.80 / \lambda^2 (\text{\AA}) \quad (6.4)$$

$$1 \text{ МэВ} = 1.6 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} = 11.6 \text{ К} = 0.24 \cdot 10^{-12} \cdot \Gamma_{\text{ц}} = 8.066 \text{ см}^{-1}. \quad (6.5)$$

6.2.2 Получение нейтронов

Нейтроны получают в результате реакции деления. Тепловой нейтрон, взаимодействуя с ядром урана U^{235} , образует промежуточное ядро, расщепляющееся через $\sim 10^{-12}$ секунд на две части. При реакции деления получается, в среднем, 2.5 нейтрона на каждый акт деления и выделяется около 200 МэВ энергии. При распаде 1.00 кг урана U^{235} выделяется $2 \cdot 10^{10}$ Вт энергии.

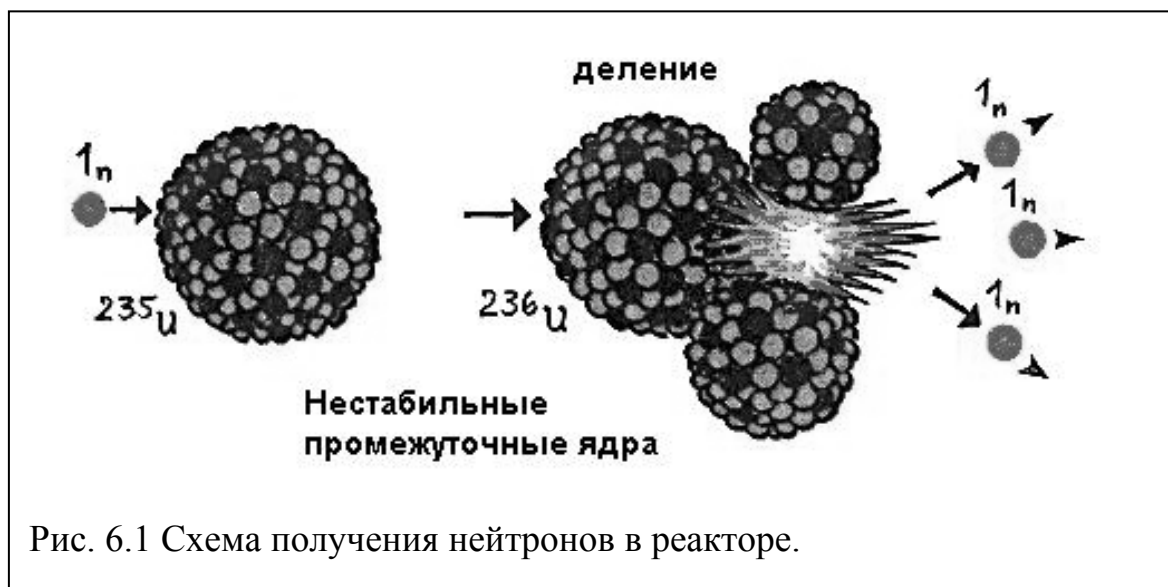
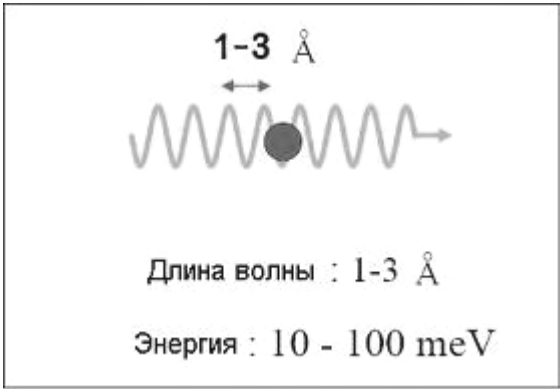
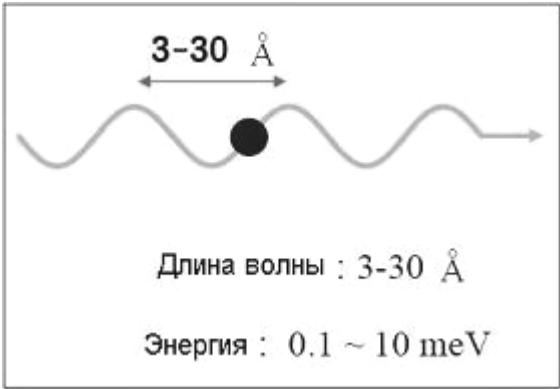


Рис. 6.1 Схема получения нейтронов в реакторе.

В нейтронном спектре реактора выделяют три типичные области. Первая – это область быстрых нейтронов, в которой нейтроны рождаются. Пик интенсивности приходится на 1-2 МэВ. Промежуточная область, называемая эпитепмической. При еще более низких энергиях нейтронный спектр устанавливается в тепловом равновесии с замедлителем. Результирующий спектр тепловых нейтронов описывается распределением Максвелла. Максимум максвелловского распределения приходится, примерно, на 25 мэВ.

При исследованиях свойств конденсированных сред обычно используется следующая классификация нейтронов по энергии:

- 1) *Ультрахолодные*, $E = 0.25$ мкэВ, $\lambda = 570 \text{ \AA}$;
- 2) *Холодные*, $E = 1$ мэВ, $\lambda = 9 \text{ \AA}$;
- 3) *Тепловые*, $E = 25$ мэВ, $\lambda = 1.8 \text{ \AA}$;
- 4) *Эпитепмические*, $E = 1000$ мэВ, $\lambda = 0.29 \text{ \AA}$;

Тепловые нейтроны	Холодные нейтроны
 <p>Длина волны : 1-3 \AA Энергия : 10 - 100 meV</p>	 <p>Длина волны : 3-30 \AA Энергия : 0.1 ~ 10 meV</p>
Исследование структуры в атомных масштабах	Исследование структуры в нано масштабах
Рис. 6.2 Применение нейтронов для исследования структурных особенностей материалов	

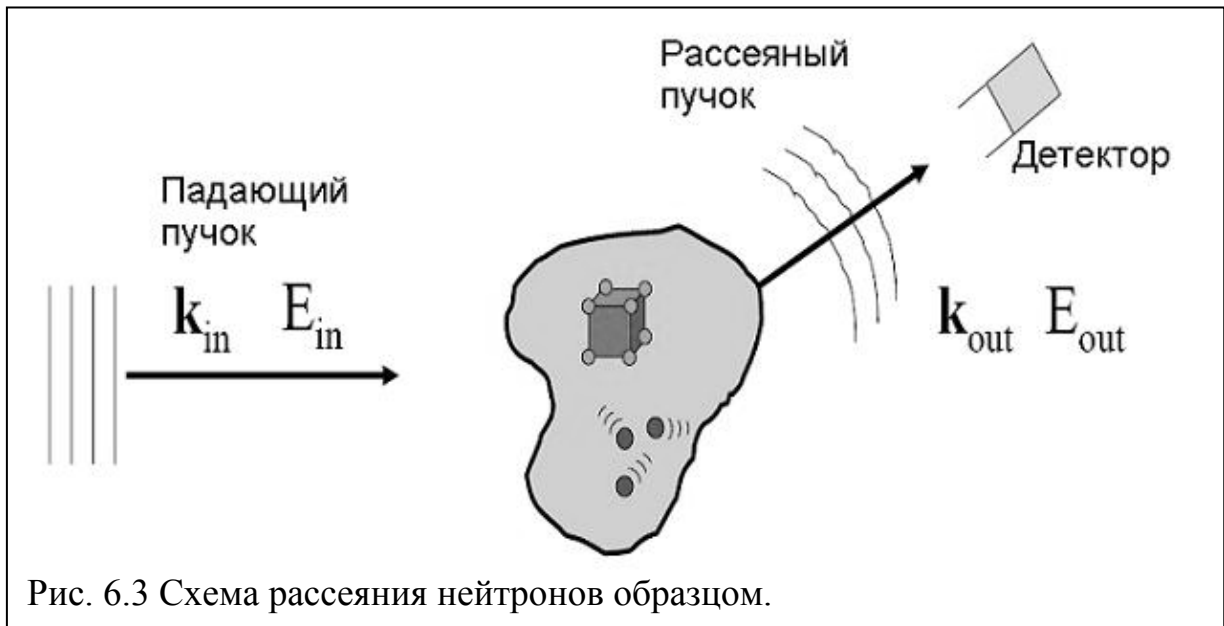
6.2.3 Рассеяние нейтронов

Когда нейтрон пролетает вблизи ядра, то возможны следующие взаимодействия:

а) Нейтрон поглощается, т.е. захватывается ядром. Ядро переходит в возбужденное состояние. Возврат в основное состояние сопровождается, как правило, испусканием γ -квантов.

б) Нейтрон рассеивается, т.е. изменяется его направление движения и энергия. Это рассеяние может быть как упругим, так и неупругим (рис. 6.3). Вектор рассеяния $Q = k_{\text{out}} - k_{\text{in}}$ характеризует структурные особенности образца.

Энергия $\omega = \frac{E_{out} - E_{in}}{\hbar}$ характеризует динамические свойства образца.



Пусть на образец падает поток нейтронов I_0 в единицу времени на единицу площади. Примем, что I_s и I_a – число актов рассеяния и поглощения нейтронов в единицу времени в образце, то полное сечение рассеяния σ_s и поглощения σ_a будут определены как:

$$I_s = I_0 \sigma_s \quad (6.6)$$

$$I_a = I_0 \sigma_a \quad (6.7)$$

Обе величины имеют размерность площади. Обычно сечение измеряют в барнах.

$$1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2.$$

Дифференциальное сечение рассеяния – это сечение $d\sigma/d\Omega$ задает вероятность того, что в результате рассеяния нейтрон вылетает из образца под определенным углом Ω в элемент телесного угла $d\Omega$.

Дважды дифференциальное сечение рассеяния - это сечение $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ задает вероятность того, что в результате рассеяния нейтрон вылетает из образца под определенным углом Ω в элемент телесного угла $d\Omega$ и при этом изменение энергии нейтрона попадет в интервал от $\hbar\omega$ до $\hbar(\omega + d\omega)$.

Фактически в экспериментах с рассеянием нейтронов мы измеряем величину $d^2\sigma/d\Omega d\omega$.

Следует различать два основных вида рассеяния нейтронов на отдельных атомах:

1. ядерное рассеяние, за которое ответственно поле ядерных сил,
2. магнитное рассеяние, которое определяется электромагнитными силами, возникающими из-за того, что нейтрон, имеющий собственный магнитный момент, взаимодействует с магнитным моментом электронной оболочки атома.

Итак, нейтроны могут применяться для исследования различных наноразмерных материалов, таких как:

- самособирающиеся наноструктуры;
- Биомолекулы, протеины;
- Наномагнитные материалы;
- Нанопористые материалы;
- Нанокompозитные материалы;

Ниже мы рассмотрим методы позволяющие исследовать вышеперечисленные материалы.

6.3 Малоугловое рассеяние

6.3.1 Принципы МУРН [20].

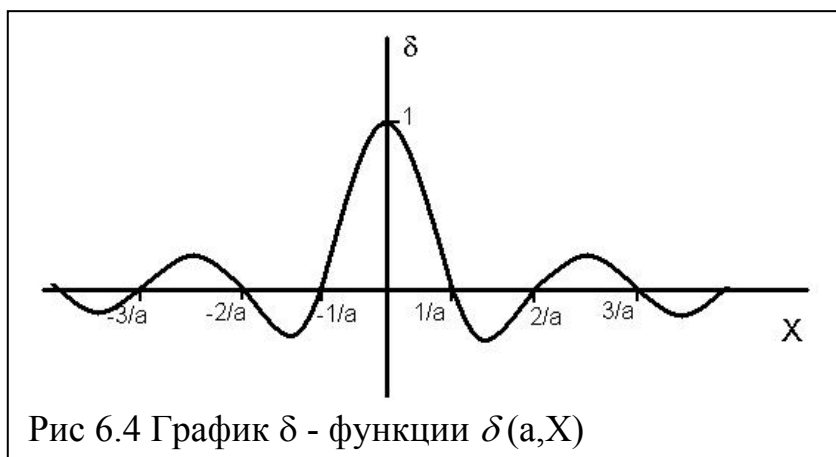
Рассмотрим одномерную периодическую систему идентичных точечных центров с единичной амплитудой рассеяния, находящихся на расстоянии a друг от друга. Амплитуда рассеяния такой системы записывается в виде:

$$f_{\infty}(X) = \frac{1}{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(X - \frac{n}{a}) \quad (6.8)$$

где δ - функция Дирака (рис. 6.4). В случае если ряд конечен и содержит N центров:

$$f_N(X) = \frac{1}{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(X - \frac{n}{a}) * Na\delta(Na, X) \quad (6.9)$$

т.е. расстояние между пиками не меняется, но они «размазываются» (полуширина становится равной $1/Na$).



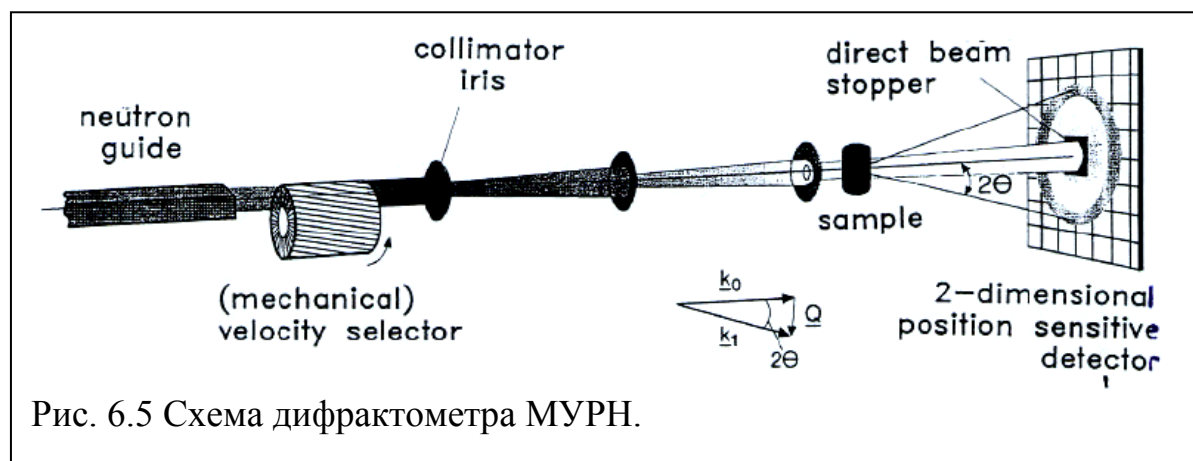
При понижении упорядоченности в структуре исследуемого объекта уменьшаются возможности структурной интерпретации соответствующей дифракционной картины. Пространственное разрешение, которого можно добиться при исследовании объектов с низкой упорядоченностью, как правило, существенно хуже, чем размеры атомов и межатомные расстояния. Поэтому, если при исследовании кристаллов требуется получить как можно более широкое дифракционное поле, то, изучая разупорядоченные системы, во многих случаях можно ограничиться областью малых векторов рассеяния,

т.е. центральной частью дифракционной картины. Отсюда и возник метод малоуглового рассеяния, который служит для изучения неоднородностей с размерами, существенно превышающими межатомные расстояния в разного рода дисперсных системах.

Для случайно ориентированных частиц рассеяние пропорционально N , и картина рассеяния не содержит информацию об ориентациях частиц. Более того, информация о внутреннем устройстве атомов внутри неоднородностей уменьшается до «функции радиального распределения Паттерсона», которая есть Фурье преобразование интенсивности рассеяния.

Таким образом, при рассеянии упорядоченным объектом (равно как и разупорядоченным) в центральной части кривой рассеяния присутствует пик, определяемый формой облучаемого образца. Эти пики в центральной части дифракционной картины сложно регистрировать, поскольку они находятся в угловой области подавляемой первичным пучком.

На рис. 6.5 представлена схема дифрактометра малоуглового рассеяния.



Наибольший размер объекта, который может быть изучен на данной установке, определяется соотношением

$$L_{\max} \sim 2\pi / Q_{\min} \quad (6.10)$$

где, $Q = 4\pi \sin \Theta / \lambda$ - вектор рассеяния. К настоящему времени максимально достижимый размер составляет около 5 $\mu\text{м}$ (ИЛЛ, 40 м SANS инструмент, использующий 15 \AA нейтроны).

В случае МУРН сечение рассеяния (на атом образца) равно

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \left| \int_V \exp(i\vec{Q}\vec{r}) \sum_{i=1}^N b_i \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) d\vec{r} \right|^2 = \frac{1}{N} \left| \int_V \exp(i\vec{Q}\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2, \quad (6.11)$$

где, N – число атомов, V объем образца, b_i – амплитуда ядерного когерентного рассеяния нейтронов i -го атома в точке \vec{r} . Величина $\rho(\vec{r})$ – плотность амплитуды рассеяния:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N b_i \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad (6.12)$$

Эта функция позволяет описать распределение неоднородностей, имеющих разное значение средней амплитуды рассеяния в образце.

Таким образом, МУРН возникает в следующих случаях :

- Рассеиватели (частицы или неоднородности) статистически изотропны и нет дальнего порядка.
- Рассеиватели распределены в матрице. Матрица рассматривается как гомогенная среда.

Рассмотрим монодисперсную систему, т.е. образец, который состоит из частиц, имеющих одинаковый объем, размер, форму и внутреннюю структуру. Экспериментально определяемая интенсивность рассеяния в данном случае равна, с точностью до постоянного множителя, усредненной по всем ориентациям интенсивности рассеяния одной частицей.

$$I(Q) = 4\pi \int_0^\infty p(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (6.13)$$

где,

$$p(r) = r^2 \Delta \rho^2(r) = r^2 V \gamma(r), \quad (6.14)$$

γ - корреляционная функция или характеристическая функция. Корреляционная функция, которая может быть рассчитана из малоугловой

кривой, позволяет судить о строении частицы. Функция $p(r)$ – функция парного распределения. Эти функции связаны как с геометрией формы частицы (они количественно описывают набор отрезков, соединяющих элементы объёма частицы), так и с распределением внутричастичных неоднородностей. Обратное преобразование (6.13) приводит к

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(Q) Q r \sin(Qr) dQ \quad (6.15)$$

или

$$V \cdot \gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(Q) Q^2 \frac{\sin Qr}{Qr} dQ. \quad (6.16)$$

Физический смысл функции $p(r)$ - число пар с взаимным расстоянием между r и $r + dr$.

6.3.2 Геометрические и весовые инварианты.

Инвариантами называют структурные характеристики частиц, которые могут быть в явном виде выражены через интенсивность малоуглового рассеяния. Важнейшей интегральной характеристикой интенсивности рассеяния является так называемый *инвариант Порода*:

$$S = \int_0^\infty Q^2 I(Q) dQ \quad (6.17)$$

Таким образом, S пропорционален полной энергии рассеяния и тем самым характеризует полную рассеивающую способность объекта. Этот инвариант широко применяется при расчете целого ряда структурных параметров. В частном случае однородной частицы он непосредственно связан с её объёмом:

$$S = 2\pi^2 \rho^2 V \quad (6.18)$$

Полная длина рассеяния и радиус инерции.

Используя приближение Гинье можно определить *радиус инерции* частиц:

$$I(Q) = I_0 \exp(-Q^2 R_g^2 / 3) \quad (6.19)$$

Таким образом, приближение Гинье описывает МУРН, когда интенсивность рассеяния падает с переданным импульсом по экспоненциальному закону. Радиус инерции R_g связан с геометрическими параметрами простого трехосного тела. I_0 - характеризует общее количество рассеивающей материи:

$$I_0 = \left| \int \rho(r) dr \right|^2 \quad (6.20)$$

Это не что иное, как квадрат полной длины рассеяния частицей.

Объем.

Для однородных по плотности частиц из (6.20) имеем

$$I_0 = (\rho V)^2 \quad (6.21)$$

Учитывая (6.13) можно записать:

$$V = 2\pi^2 I_0 / S = 2\pi^2 S_0 \quad (6.22)$$

где

$$S_0 = \int_0^\infty i(Q) Q^2 dQ, \quad i(Q) = I(Q) / I_0 \quad (6.23)$$

- соответственно нормированные инвариант Порода и интенсивность рассеяния. Таким образом, для определения объема однородных частиц достаточно знать интенсивность в относительных единицах.

Корреляционная длина.

Корреляционная длина в случае однородных частиц имеет ясный геометрический смысл - l_m является средневзвешенной хордой в частице. Этот параметр также можно определять с использованием инварианта Порода:

$$l_m = \frac{2\pi}{S_0} \int_0^\infty i(Q) Q dQ \quad (6.24)$$

6.3.3 Разбавленный раствор.

То, что многие частицы имеют высокий контраст по отношению к H_2O , делает нейтроны уникальным инструментом для изучения малых частиц при низких концентрациях. Пусть растворитель имеет некоторую ненулевую

рассеивающую плотность со средним значением ρ_s . Если теперь положить плотность каждой частицы равной $\rho(r)$ (возьмём для определённости монодисперсную систему), то рассеивающий объект можно рассматривать как суперпозицию облученного объема V_0 , заполненного растворителем, и N частиц с плотностью:

$$g(r) = \rho(r) - \rho_s \quad (6.25)$$

(так называемая эффективная плотность). Здесь мы считаем, что размеры неоднородностей в растворителе существенно меньше, чем исследуемые особенности строения частиц, поэтому $g(r)$ может быть получена из $\rho(r)$ простым вычитанием средней плотности растворителя. Таким образом, регистрируемая интенсивность состоит из двух аддитивных членов: рассеяния ансамблем N частиц с эффективной плотностью $g(r)$ и рассеяние чистым растворителем. Поэтому, чтобы выделить в рассеянии член, отвечающий частицам, проводят, как правило, измерения рассеяния раствором и чистым растворителем и вычитают второе из первого. Разностная кривая рассеяния существенно зависит от соотношения между $\rho(r)$ и ρ_s . Наиболее удобно характеризовать это соотношение с помощью контраста $\Delta\rho$ – разницы между средней плотностью частицы и средней плотностью растворителя.

$$\Delta\rho = \langle g(r) \rangle = \frac{1}{V} \int_V [\rho(r) - \rho_s] dr = \bar{\rho} - \rho_s \quad (6.26)$$

При больших значениях $\Delta\rho$ ($\Delta\rho \gg \rho_s$ или $\Delta\rho \ll \rho_s$, сильный контраст) форма частиц «видна» на фоне растворителя ясно, «контрастно». С другой стороны, при слабом контрасте ($\bar{\rho} \sim \rho_s, \Delta\rho \sim 0$) частицы как бы «размываются», основной вклад в разностную кривую вносит уже не столько форма, сколько неоднородности их строения. Поэтому контраст является одной из важнейших характеристик образцов в малоугловых исследованиях. Выбор контраста (например, изменение плотности растворителя) открывает возможности получения дополнительной структурной информации.

В качестве примера приведем результаты малоуглового рассеяния, полученные на Симуляторе Малоуглового Рассеяния Нейтронов (<http://www.ncnr.nist.gov/resources/simulator.html>) [22]. Проводилось исследование невзаимодействующих, случайно ориентированных частиц глины с диаметром $\sim 400\text{ нм}$ и толщиной $\sim 1\text{ нм}$. В качестве модели была выбрана цилиндрическая модель случайно ориентированных тонких дисков. (описание модели <http://www.ncnr.nist.gov/resources/sansmodels/Cylinder.html>) Полученный график приведен на рисунке 6.6. Отметим, что для больших Q доминирует рассеяние от растворителя D_2O . Необходимо корректно вычесть эту кривую, чтобы получить кривую, характеризующую дисперсные частицы глины с толщиной 2H .

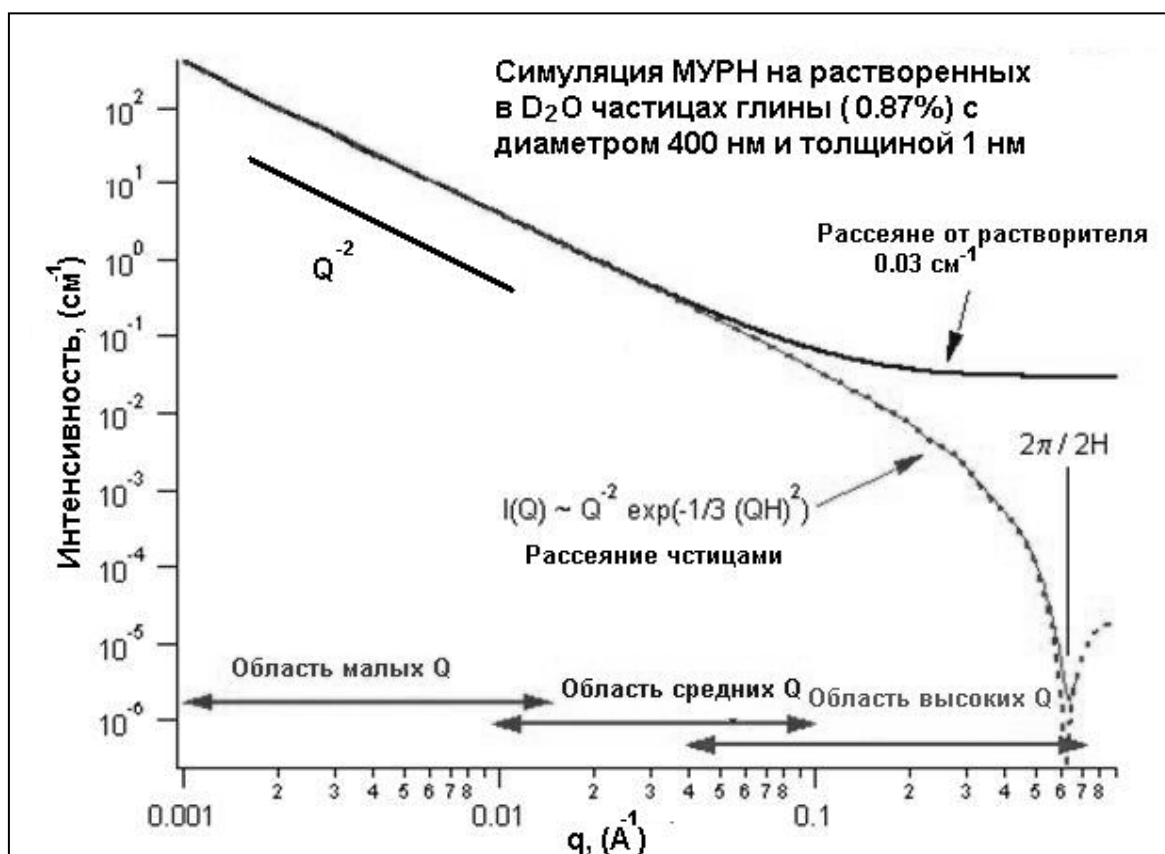


Рис 6.6 Симуляция МУРН от моноразмерных, случайно ориентированных, тонких дисков с диаметром $D=400\text{ нм}$ и толщиной $t=1\text{ нм}$. Сплошная линия – некогерентное рассеяние от растворителя D_2O .

6.3.4 МУРН на фракталах

Рассмотрим несколько примеров фрактальных объектов.

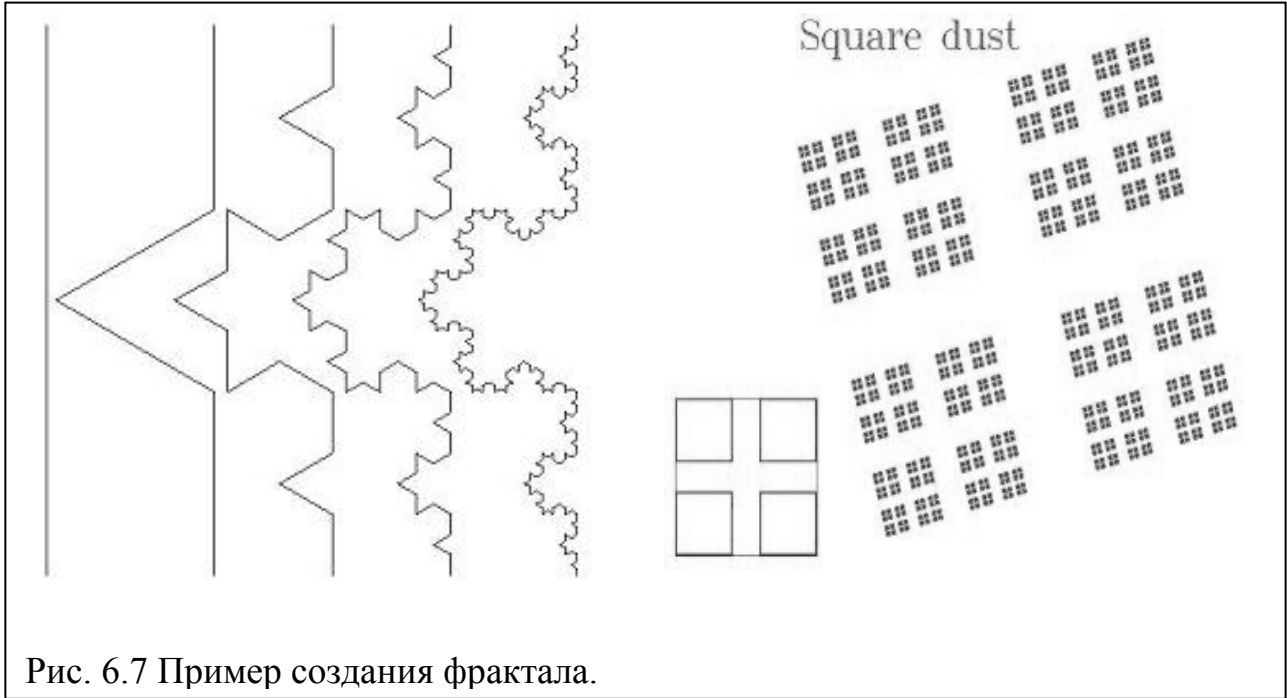


Рис. 6.7 Пример создания фрактала.

Важнейшей характеристикой фрактала является фрактальная размерность.

Например, фрактальная размерность квадрата:

$$\frac{\log N^2}{\log N} = 2 \frac{\log N}{\log N} = 2 \quad (6.27)$$

В случае образцов с фрактальной структурой интенсивность МУРН падает с вектором рассеяния (когда $Q \rightarrow \infty$) в соответствие со степенным законом:

$$I(Q) \sim Q^{-n} \quad (6.28)$$

где, n – показатель Порода, равный 4 для частиц с гладкой поверхностью.

Знание n позволяет определить размерность фрактальной поверхности:

$$D_s = 6 - n \quad (6.29)$$

Так как $3 < n < 4$, то размерность фрактальной поверхности может изменяться от 2 до 3. Поперечное сечение МУРН имеет следующий вид:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{8\pi\rho^2 c \xi^3}{(1 + A(q\xi)^2)^{\frac{6-D_s}{2}}}, \quad (6.30)$$

где ξ – корреляционная длина, c – концентрация частиц, ρ – плотность амплитуды рассеяния, A – интерполяционный коэффициент:

$$A^{\frac{6-D_s}{2}} = \frac{2}{\Gamma(5-D_s) \sin\left(\frac{\pi}{2}(D_s-1)\right)}, \quad (6.31)$$

где, $\Gamma(x)$ – Гамма функция. В первом приближении величину $l = 2\xi$ можно рассматривать как размер частиц. Если образец проявляет свойства пространственного фрактала, то его размерность связана с показателем n как :

$$D_V = n \quad (6.32)$$

Сечение рассеяния:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi\rho^2 c(1-c)\Gamma(D_V-1)l_0^{3-D_V} r^{D_V}}{qL(1+(qL)^2)^{\frac{D_V-1}{2}}} \sin((D_V-1)\arctan(qr)) , \quad (6.33)$$

где, l_0 –размер частиц, которые формируют фрактальный кластер, L – размер фрактального кластера. При $Q \rightarrow 0$ интенсивность МУРН для пространственного фрактала, так же как и для поверхностного фрактала стремится к насыщению. При $Q \rightarrow \infty$ интенсивность описывается степенным законом с $1 < n < 3$.

В качестве примера приведем исследование угольного сорбента Согех N330, представленное в экспериментальном докладе Берлинского Нейтронного Центра [23]. Частицы сорбента формируют конструкцию подобную грозди винограда. Поверхностные свойства частиц играют важную роль при вулканизации и получении полимеров. Мерой шероховатости поверхности частиц является фрактальная размерность $2 < D_s < 3$, где $D_s = 2$ - случай гладкой поверхности. Согласно (6.28) интенсивность рассеяния частиц с фрактальной поверхностью определяется степенным законом с показателем Порода n . На рисунке 6.8 показана зависимость $I(q)$ для угольного сорбента (частица сажи) Согех N330 до растворения в d-циклогексане (точки) и после (треугольники). Показатель Порода в данном случае составил $n=3.95\pm0.01$. Для $q < 1\text{нм}^{-1}$ $I(q)_{\text{раствора}} \ll I(q)_{\text{частиц}}$, однако, для $q > 1\text{нм}^{-1}$ $I(q)_{\text{раствора}}$ и $I(q)_{\text{частиц}}$ величины

одного порядка и, следовательно, вклад в рассеяние нейтронов от шероховатости поверхности частиц незначителен. Т.е. поверхность частиц становится для нейтронов более “гладкой”. Этим объясняется небольшое отклонение экспериментальной кривой от закона Порода. Кривая $I(q)_{\text{разностное}} = I(q)_{\text{частиц}} - I(q)_{\text{раствора}}$ совпадает с законом Порода и отклоняется для $q > 2 \text{ nm}^{-1}$ от экспериментальной кривой, что свидетельствует о двумерном характере частиц. Т.е. атомы углерода формируют сложные планарные образования – комплексы (упаковки) графенов. Графен представляет собой гексагональную двумерную кристаллическую решетку, которую можно представить как сечение объемного кристалла графита. Сплошная линия на

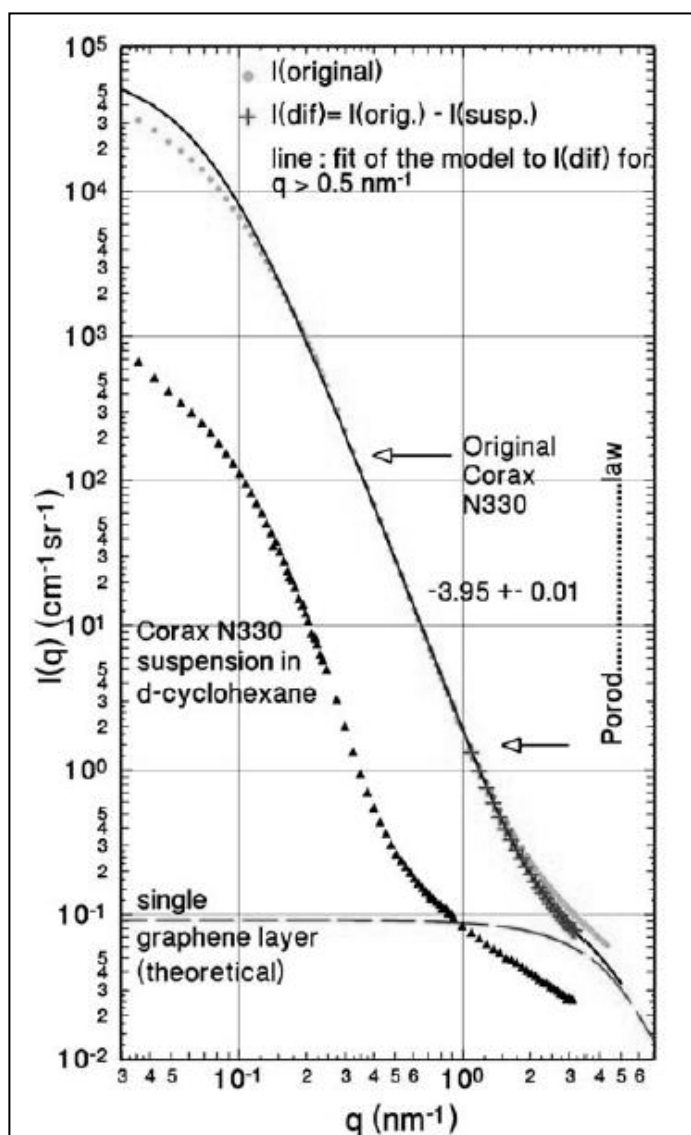


Рис 6.8 Интенсивность малоуглового рассеяния, как функция $q = (4\pi / \lambda) \sin \Theta$.

рисунке представляет теоретическую кривую, прерывистая линия представляет теоретический расчет для упаковки графенов. Размер частиц, рассчитанный из выражения для корреляционной длины, составил 26 нм. В одну такую упаковку входит 12 графенов.

6.3.5 Обобщение

На рисунке 6.9 представлена типичная зависимость интенсивности МУРН для неупорядоченных систем.



6.4. МУРН на магнитных материалах

Магнетизм наноструктурных объектов в последние годы привлекает к себе всё большее внимание. Так называемые “наномагниты” представляют собой великолепную экспериментальную проверку современных теорий, описывающих магнитостатику и микромагнетизм. Для изучения магнитных явлений в нано-масштабах великолепно подходит метод малоуглового рассеяния нейтронов. Магнитное МУРН связано с взаимодействием между магнитным моментом нейтрона и магнитными моментами атомов в образце. Использование метода МУРН позволяет исследовать флуктуации намагниченности в образцах и корреляции между магнитными неоднородностями малых размеров. Более того, используя поляризованные нейтроны, мы можем разделить магнитный и ядерный вклады в рассеяние и

получить информацию об отклике системы на действие магнитного поля и магнитном упорядочении наночастиц.

Итак, дифференциальное сечение рассеяния для случая магнитного рассеяния имеет следующий вид:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \gamma^2 \left(\frac{e}{hc} \right)^2 |\tilde{M}^\perp(Q)|^2, \quad (6.29)$$

где,

$$\tilde{M}^\perp(Q) = \left| \bar{M}(Q) - \frac{\vec{Q}}{Q} \left(\tilde{M} \frac{\vec{Q}}{Q} \right) \right|, \quad (6.30)$$

и

$$\bar{M}(\vec{Q}) = \int_V \vec{M}(\vec{r}) \exp(i\vec{Q}\vec{r}) d\vec{r} \quad (6.31)$$

где, $\tilde{M}(Q)$ - Фурье преобразование намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r})$, $\tilde{M}^\perp(Q)$ - компонента \tilde{M} , перпендикулярная к вектору рассеяния \vec{Q} . Если рассеивающие частицы сформированы из коллинеарных спинов, а вектор \vec{Q} параллелен $\mathbf{M}(\mathbf{r})$, то соотношение. (6.29) равно нулю. Можно ввести амплитуду магнитного рассеяния:

$$b_{i,mag} = \gamma \frac{e}{hc} \int_{atom,i} \vec{M}(r) dr \quad (6.32)$$

Следовательно, для наблюдения магнитного МУРН необходимо различие амплитуд магнитных частиц и матрицы.

Если магнитные неоднородности большие ($L > 1 \text{ } \mu\text{m}$), то МУРН может наблюдаться как следствие рефракции нейтронного пучка. В этом случае прошедший через образец пучок уширяется.

В качестве примера [24] приведем исследование магнитомягкого нанокompозита $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Cu}_1$ методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов. $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Cu}_1$ – это двухфазный композитный материал, состоящий из ферромагнитных нанокристаллических частиц Fe с ОЦК структурой, вкрапленных в аморфную, также ферромагнитную матрицу. Магнитный контраст связан с различной величиной намагниченности насыщения для

частиц Fe и аморфной матрицы с температурой Кюри $T_c \sim 345\text{K}$. Температура Кюри наночастиц железа значительно выше. Средний размер наночастиц Fe составляет примерно $\sim 12\text{nm}$, что значительно меньше характерного расстояния обменного взаимодействия в данном материале $\sim 35\text{nm}$. Кроме того, наночастицы связаны обменным взаимодействием и с аморфной ферромагнитной матрицей, что является причиной малых значений коэрцитивной силы.

В связи с этим, абсолютно неожиданным результатом было обнаружение симметрии четвертого порядка при МУРН эксперименте с 2D-детектором [25]. В приложенном магнитном поле $\sim 2\text{Tл}$ была обнаружена анизотропия магнитного рассеяния с максимумом в направлении перпендикулярном полю. При обратном уменьшении поля до нуля образец снова становился изотропным со случайной ориентацией магнитных доменов. В промежуточных полях наблюдались высокоинтенсивные рефлексy ("лепестки", см. рис. 6.10) ориентированные под углом $\sim 40^\circ$ к направлению поля. Причиной четырёхкратной симметрии авторы [26] называли существование дипольного поля окружающего наночастицу Fe. Разница в намагниченности насыщения наночастиц Fe и аморфной матрицы составляет примерно $\sim 1.5\text{ Tл}$ и определяет дипольное поле H_D , направление которого определяется:

$$H_D \propto \sin\Theta \cos\Theta \quad (6.33)$$

где Θ - угол между вектором рассеяния Q и внешним полем H . Таким образом, различие значений намагниченности насыщения становится причиной появления «блуждающего» двухполюсного магнитного поля влияющего на спиновое разупорядочение вблизи наночастицы и проявляющего себя в виде угловой анизотропии типа «лист клевера»

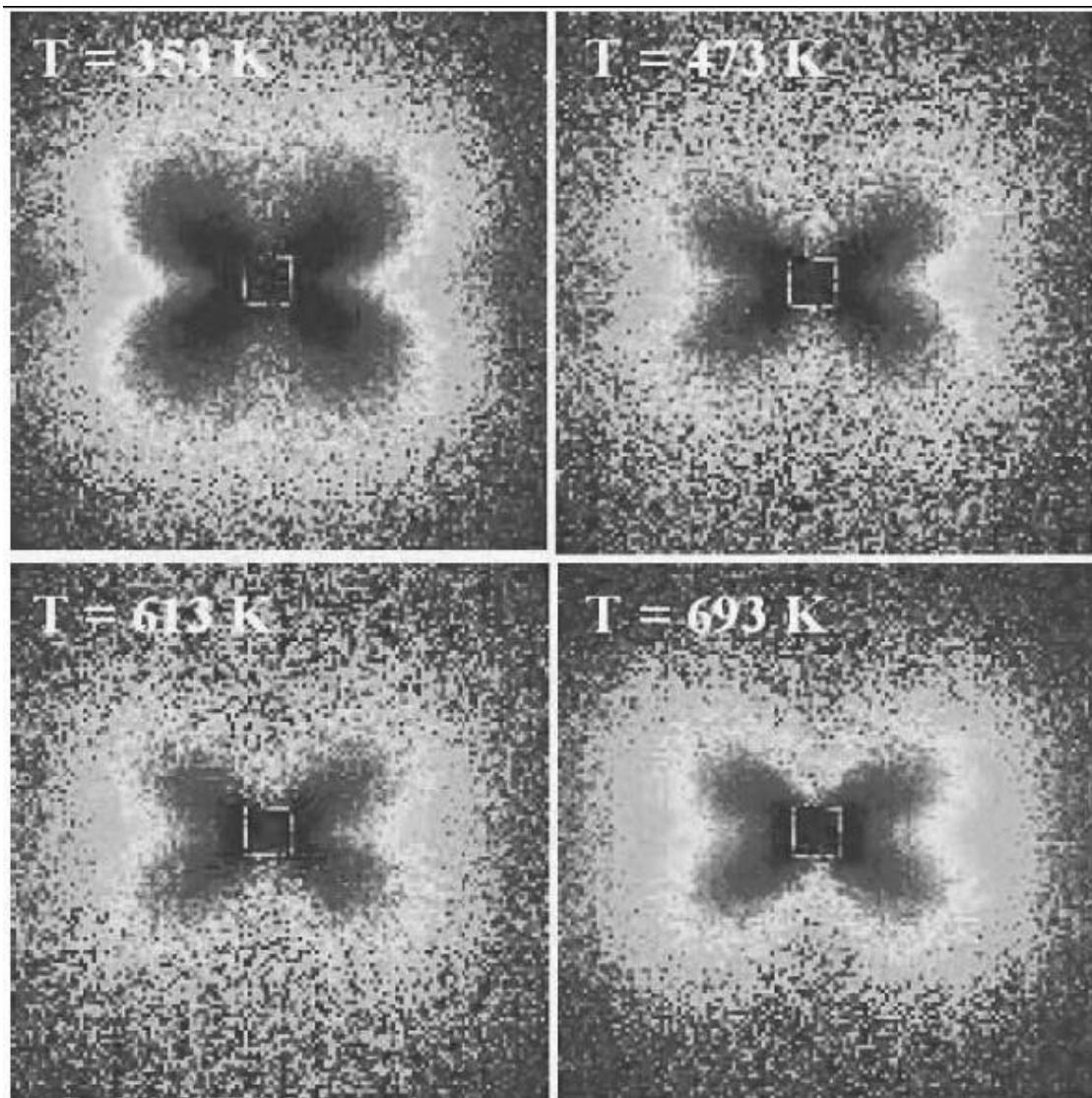


Рис. 6.10. Диаграммы разностной интенсивности магнитного малоуглового рассеяния магнитомягкого нанокompозита $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Cu}_1$ при $\mu_0 H = 290 \text{ мТл}$. Дифференциальное сечение рассеяния $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ в поле $\mu_0 H = 1.5 \text{ Тл}$ было вычтено из $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ в поле $\mu_0 H = 1.5 \text{ Тл}$ [5].

магнитного малоуглового рассеяния нейтронов. Размер области спинового разупорядочения вокруг частицы существенно превышает размер самой частицы и составляет $\sim 80 \text{ нм}$. Кроме того, данная область слабо зависит от температуры, и её след существует при температурах значительно превышающих температуру упорядочения $T_c \sim 345 \text{ К}$.

Приведем ещё один пример использования малоуглового рассеяния нейтронов. Данный пример взят из статьи [27] [“Исследование размеров кластеров магнитных жестких дисков методом малоуглового рассеяния нейтронов”].

Спрос на большие объемы дискового пространства продолжает расти, поскольку на компьютерах хранится все больше музыки и видео. В современных жестких дисках используется технология продольной записи, когда дорожки данных записываются в концентрические окружности, горизонтально намагничивая поверхность диска (рис. 6.11). Это позволяет записывать до 250GB информации на одну пластину.

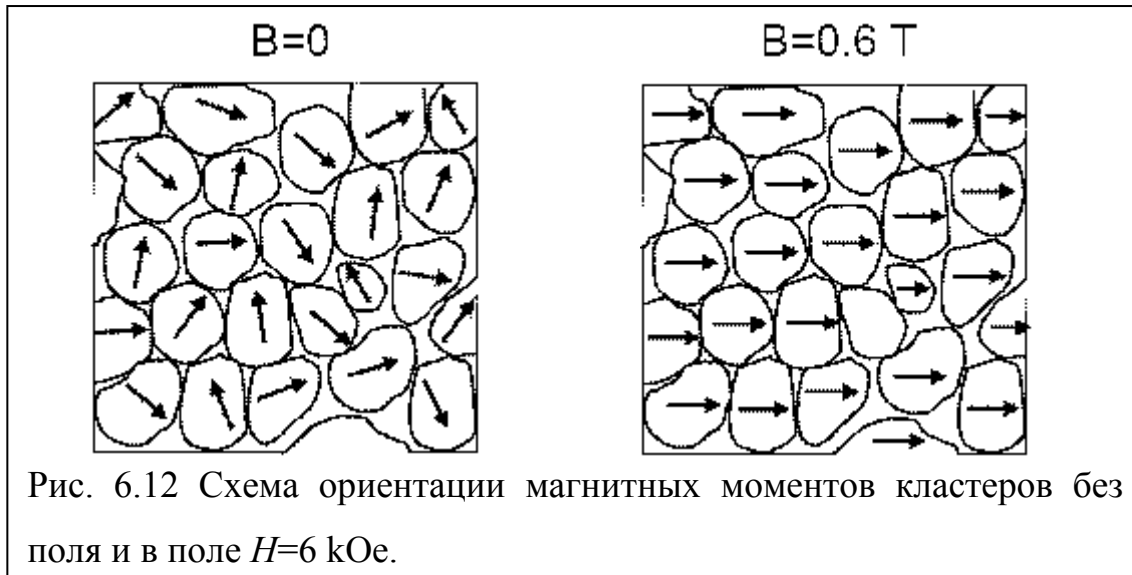


Рис. 6.11 Схема продольной записи.

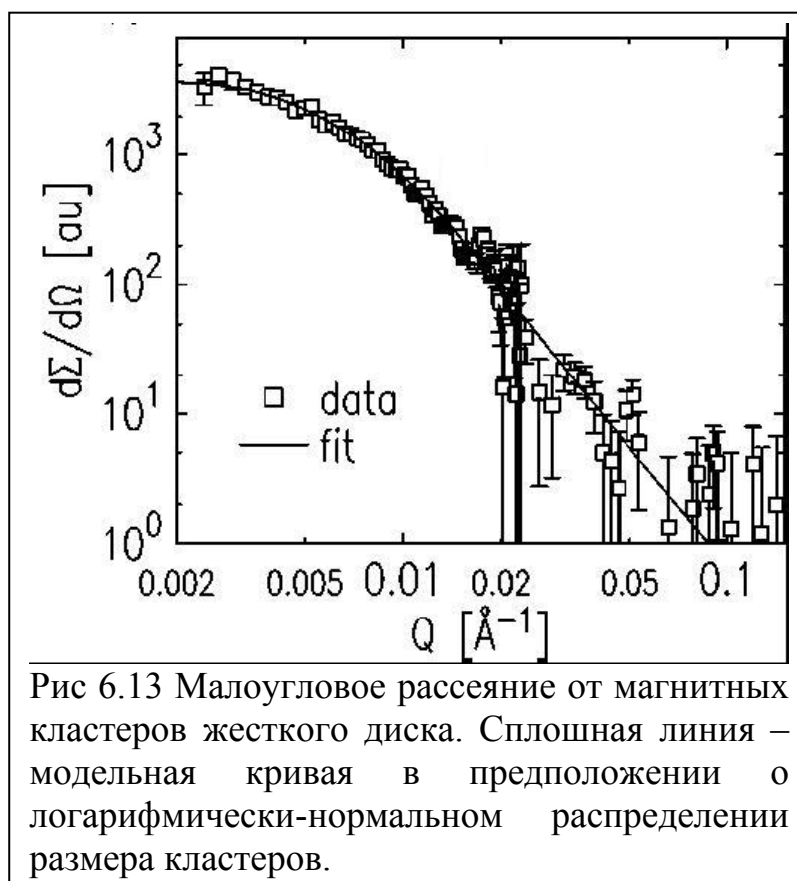
При использовании данной технологии поверхностная плотность записи увеличивается с уменьшением размера магнитных кластеров – малых областей диска, магнитно-связанных между собой. Размер кластера в современных дисках составляет примерно ~ 10 нм. Однако, точный размер кластера и функция распределения магнитных кластеров по размерам не известны. Ответ на этот вопрос был получен из эксперимента по малоугловому рассеянию нейтронов на нескольких образцах магнитных дисков. Измерения были проведены в приложенном поле (6 kOe) и без поля.

Материал, из которого изготовлена пластина жесткого диска – сплав CoPtCr. В случае отсутствия внешнего магнитного поля рассеяние нейтронов обусловлено ядерным рассеянием на структурных частицах, из которых состоит пластина жесткого диска и магнитным рассеянием нейтронов на магнитных кластерах диска. При приложении внешнего магнитного поля $H=6$

kOe вдоль поверхности диска (перпендикулярно нейтронному пучку) ориентация магнитных моментов кластеров стала параллельной полю и перпендикулярной пучку нейтронов (рис. 6.12). Следовательно, магнитный вклад в малоугловое рассеяние при измерениях в поле $H=6$ kOe отсутствует.



Магнитный вклад в рассеяние может быть получен вычитанием спектра снятого в поле $H=6$ kOe из спектра снятого без поля. Полученная кривая описывается логарифмически-нормальным распределением размера кластеров



(рис 6.13).

Также было установлено, что средний размер магнитного кластера составляет 24 нм, что существенно превышает размеры структурных частиц материала (данные о размере структурных частиц получены из данных рентгеновской дифракции).

6.5. Нейтронная рефлектометрия.

Рефлектометрия – метод исследования, позволяющий определять различные характеристики исследуемой среды: поверхности (например, определение коэффициентов отражения и поглощения) или объемной среды (например, изучение распределения неоднородностей в оптическом волокне). В нейтронной рефлектометрии в качестве зондирующего излучения используется пучок нейтронов, падающих на плоский образец. С помощью нейтронной рефлектометрии возможно изучение таких объектов, как:

- Магнитные наноструктуры,
- Биологические мембраны,
- Тонкие полимерные пленки.

Прежде чем рассматривать примеры использования метода нейтронной рефлектометрии рассмотрим принципы, на которых основан данный метод.

6.5.1 Уравнение Шредингера.

Поскольку волновые свойства элементарных частиц могут быть описаны волной Де Бройля, то для нейтрона можно записать:

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (6.34)$$

Энергия нейтрона в таком случае запишется выражением:

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6.35)$$

Тогда волновая функция нейтрона может быть найдена из уравнения Шредингера:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dr^2} + [\varepsilon - V(r)] \psi = 0 \quad (6.36)$$

где m – масса нейтрона, ε - энергия нейтрона, $V(r)$ - потенциал взаимодействия.

Так как спин нейтрона равен $\frac{1}{2}$, то его волновую функцию можно представить как сумму двух спиновых состояний:

$$\psi_+(r)|+\rangle + \psi_-(r)|-\rangle \quad (6.37)$$

В случае существования внешнего или внутреннего магнитного поля будем считать, что нейтроны со спинами направленными «вверх» («вниз») имеют собственное состояние $|+\rangle$ ($|-\rangle$).

6.5.2 Взаимодействие нейтрона с веществом.

Случай ядерного рассеивания.

При рассмотрении рассеяния медленных нейтронов в веществе в условиях, далеких от резонансного захвата их атомными ядрами, обычно исходят из борновского приближения, соответствующему первому приближению теории возмущений. Это приближение эквивалентно предположению, что падающая волна существенно не искажается рассеивающим потенциалом:

$$V_F(r) = b \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \delta(r) \quad (6.38)$$

где b – характерная длина рассеяния, которую можно записать, как

$$b = b_0 + \frac{1}{2} b_n I \sigma \quad (6.39)$$

где b_0 – часть длины рассеяния не зависящая от спина, I – оператор спина ядра, σ – оператор Паули, связанный со спином нейтрона.

Случай магнитного рассеяния.

Магнитное взаимодействие является, главным образом, дипольным взаимодействием спина нейтрона с магнитным полем некомпенсированной оболочки магнитного атома. Это поле определяется орбитальным и спиновым вкладами.

$$B = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\nabla \times \left\{ \frac{\mu_e \times R}{|R|^2} \right\} - \frac{ev_e \times R}{|R|^3} \right) \quad (6.40)$$

где $\mu_e = -2\mu_B \sigma$ – магнитный момент электрона, μ_B – магнетон Бора, v_e – скорость электрона. Тогда потенциал магнитного взаимодействия запишется:

$$V_M(r) = -g_n \mu_n B \sigma \quad (6.41)$$

где g_n – g-фактор Ланде для нейтрона, μ_n – ядерный магнетон.

Зеемановское взаимодействие

Зеемановское взаимодействие определяется взаимодействием спина нейтрона с внешним магнитным полем B_0 :

$$V_Z(r) = -g_n \mu_n B_0 \sigma \quad (6.42)$$

6.5.3 Движение нейтронов в однородном магнитном поле.

Существует два способа описания движения нейтронов в однородном магнитном поле B_0 . Первый способ – решение уравнения Шредингера с учетом зависимости от времени. Разделение пространственных и спиновых координат нейтрона при движении с постоянной скоростью и ларморовской прецессией спинов вокруг направления внешнего поля B_0 . Волновая функция в этом случае будет зависеть от времени.

$$\psi = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} (\alpha e^{i\omega_L t} |+\rangle + \beta e^{-i\omega_L t} |-\rangle) \quad (6.43)$$

Второй способ состоит в решении стационарного волнового уравнения с потенциалом (6.42). Если выбрать ось квантования вдоль направления магнитного поля (Oz) уравнение Шредингера может быть записано:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dr^2} + [\varepsilon + g_n \mu_n B_0 \sigma_z] \psi = 0 \quad (6.44)$$

Поскольку потенциал зависит только от z , волновая функция от времени зависеть не будет

$$\psi = e^{i(k_x x + k_y y)} (\psi_z^+ |+\rangle + \psi_z^- |-\rangle), \quad (6.45)$$

мы получим уравнение для каждой компоненты оператора спина:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_z^\pm}{dr^2} + [\varepsilon - \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m} \pm g_n \mu_n B_0] \psi_z^\pm = 0 \quad (6.46)$$

Решение уравнения (6.46) имеет вид:

$$\psi_z^\pm = \alpha^\pm e^{ik_0^\pm z} \quad (6.47)$$

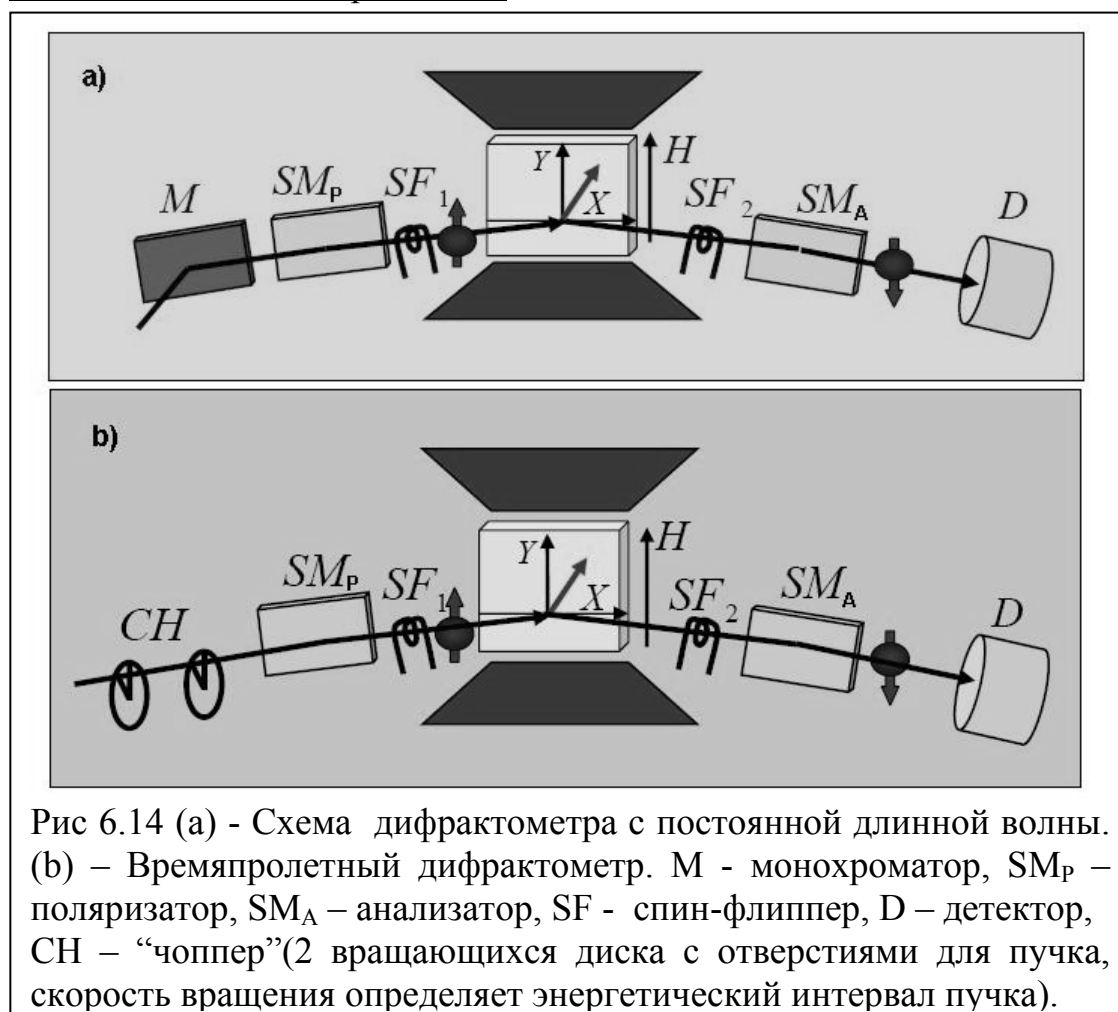
где

$$k_0^\pm = \left[\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon - (k_x^2 + k_y^2) \pm \frac{2m}{\hbar^2} g_n \mu_n B_0 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.48)$$

Физический смысл двух значений k_0^+ и k_0^- состоит в том, что нейтроны со спином «вверх» движутся быстрее, чем нейтроны со спином «вниз». Эта разница может быть измерена при помощи рефлектометрии. Таким образом, нейтроны разделяются на два волновых пакета, один из которых движется быстрее другого.

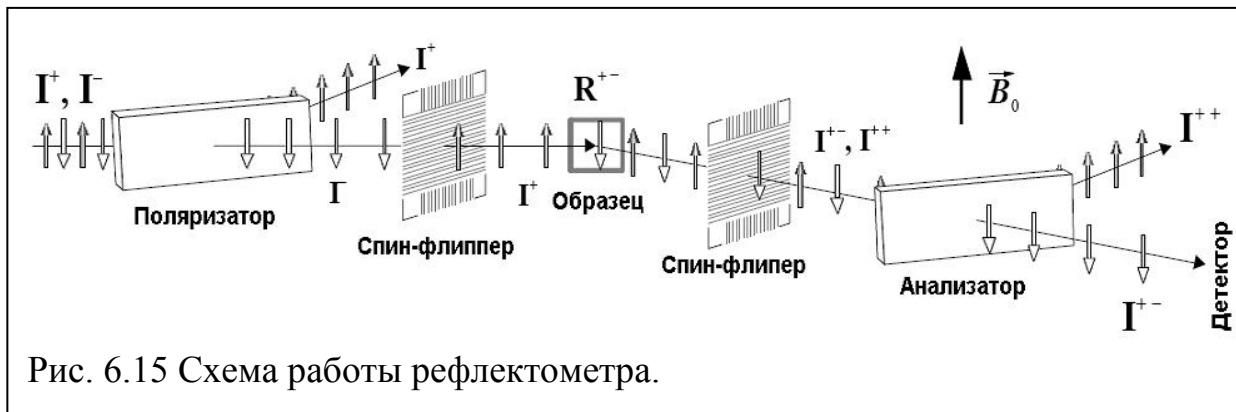
Решения (6.43) и (6.47) различны. Точное решение задается выражением (6.43). Однако вследствие малости величины $\left| \frac{V_z}{\varepsilon} \right|$ можно считать эти решения эквивалентными. Так, например, для магнитного поля $H=1$ Тл и нейтронов с длиной волны 0.4 нм $\left| \frac{V_z}{\varepsilon} \right| = 0.01$.

6.5.4 Методика эксперимента.



Существует два типа установок для исследования методом PNR (Отражение Поляризованных Нейтронов): дифрактометры с постоянной длиной волны и

временные дифрактометры. Отличительными особенностями установок являются монохроматичное излучение и сканирование по углам для случая (а) (рис. 6.14). В случае (b) особенностью установки является сканирование по энергиям в белом пучке при фиксированном угле α . Принципиальная схема, демонстрирующая работу подобного дифрактометра в случае поляризованных нейтронов, изображена на рисунке 6.15.

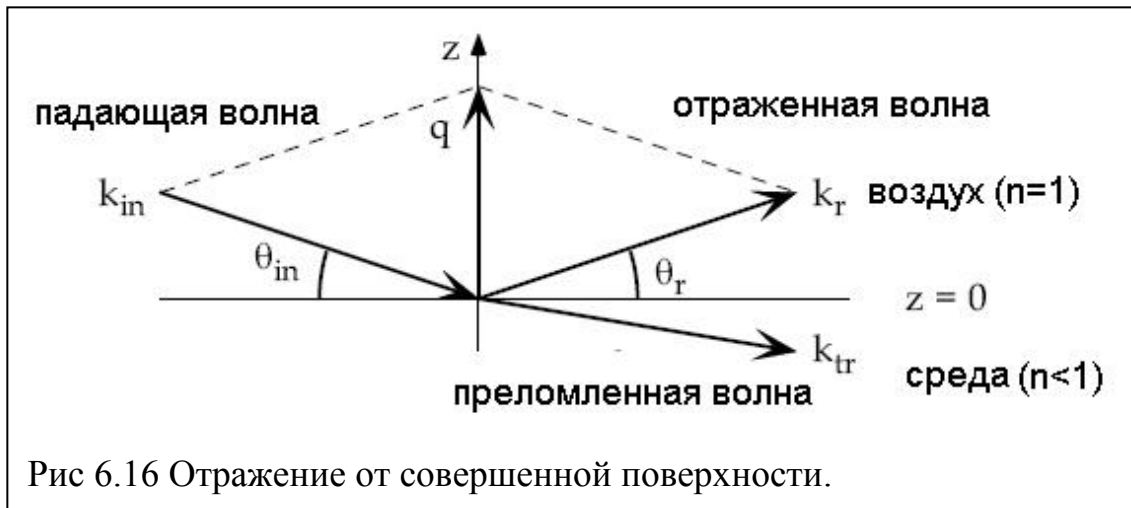


6.5.5 Рефлектометрия на немагнитных системах.

Оптический подход.

Для немагнитных систем можно ввести понятие оптического индекса n . Этот подход применяется при нейтронной рефлектометрии на мягких материалах и немагнитных системах.

Рассмотрим пучок нейтронов, падающий под углом θ на идеальную поверхность (рис 6.16). Поверхность в данном случае является границей раздела воздуха с оптическим показателем преломления $n=1$ и среды с показателем преломления n , который мы должны установить.



Энергия нейтрона в вакууме может быть задана следующим выражением:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k_{in}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m\lambda} \quad (6.49)$$

Если вектор рассеяния $q = k_{in} - k_r$, то проекция вектора рассеяния на ось z :

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_{in} \quad (6.50)$$

Показатель преломления среды мы можем определить из уравнения Шредингера. Если предположить, что потенциал взаимодействия в среде V не зависит от координат x и y на плоскости, то тогда в отсутствии магнитного поля уравнение Шредингера может быть записано:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dr^2} + [\varepsilon - V] \psi = 0 \quad (6.51)$$

Уравнение (6.51) можно переписать в форме Гельмгольца:

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + k^2 \psi = 0 \quad (6.52)$$

где

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} [\varepsilon - V] \quad (6.53)$$

Определим показатель преломления как:

$$n^2 = \frac{k^2}{k_0^2} \quad (6.54)$$

Значение потенциала взаимодействия в среде V_z может быть задано интегрированием псевдо-потенциала Ферми:

$$V = \frac{1}{v} \int_v V(r) dr = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b\rho \quad (6.55)$$

где ρ – количество атомов в единице объема, b – характерная длина рассеяния ядрами, означающая фактически длину рассеивания некого слоя α .

Тогда выражение для показателя преломления может быть записано в виде:

$$n^2 = 1 - \frac{V}{\varepsilon} = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} b\rho \quad (6.56)$$

Величина $1-n$ имеет порядок $\sim 10^{-5}$, поэтому выражение для n можно записать как:

$$n \approx 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} b\rho \quad (6.56)$$

Полное отражение.

Для границы раздела двух сред можно записать закон Снелла:

$$\cos \Theta_{in} = n \cos \Theta_{tr} \quad (6.57)$$

где Θ_{tr} - угол преломления пучка в среде. Случай полного отражения падающей под углом Θ_c волны ($\Theta_{tr} = 0$) можно записать как:

$$\cos \Theta_c = n \quad (6.58)$$

Поскольку угол Θ_c очень мал, можно использовать разложение в ряд Тэйлора.

$$\cos \Theta_c = \sqrt{\frac{b\rho}{\pi}} \lambda \quad (6.59)$$

Вектор рассеяния в случае полного отражения:

$$q_c = \frac{4\pi \sin \Theta_c}{\lambda} = 4\sqrt{b\rho}$$

Отражение от однородной среды.

Вследствие того, что потенциал взаимодействия V зависит только от z – компоненты, уравнение Шредингера (6.51) для немагнитной однородной среды может быть преобразовано до одномерного случая:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_z}{dz^2} + [\varepsilon_z - V_z] \psi_z = 0 \quad (6.60)$$

С волновой функцией вида $\psi = e^{i(k_{inx}x + k_{iny}y)}\psi_z$

Тогда в среде общее решения уравнения Шредингера будет иметь вид:

$$\psi_z = Ae^{i(k_{tr}z)} + Be^{-i(k_{tr}z)}. \quad (6.61)$$

Волновые вектора преломленной и падающей волны могут быть связаны выражением:

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}[\varepsilon - v] = k_{in}^2 - 4\pi b\rho \quad (6.62)$$

Применяя граничные условия для ψ и ψ' получим:

$$k_{tr,z}^2 = k_{in,z}^2 - 4\pi b\rho \quad (6.63)$$

Применяя классическую формулу Френеля для случая нейтронов, можно получить интенсивности отраженной и преломленной волны соответственно.

$$R = \frac{\sin \Theta_{in} - n \sin \Theta_{tr}}{\sin \Theta_{in} + n \sin \Theta_{tr}} \quad (6.64)$$

$$T = \frac{2 \sin \Theta_{in}}{\sin \Theta_{in} + n \sin \Theta_{tr}} \quad (6.65)$$

В терминах волнового вектора интенсивность отраженной волны можно записать:

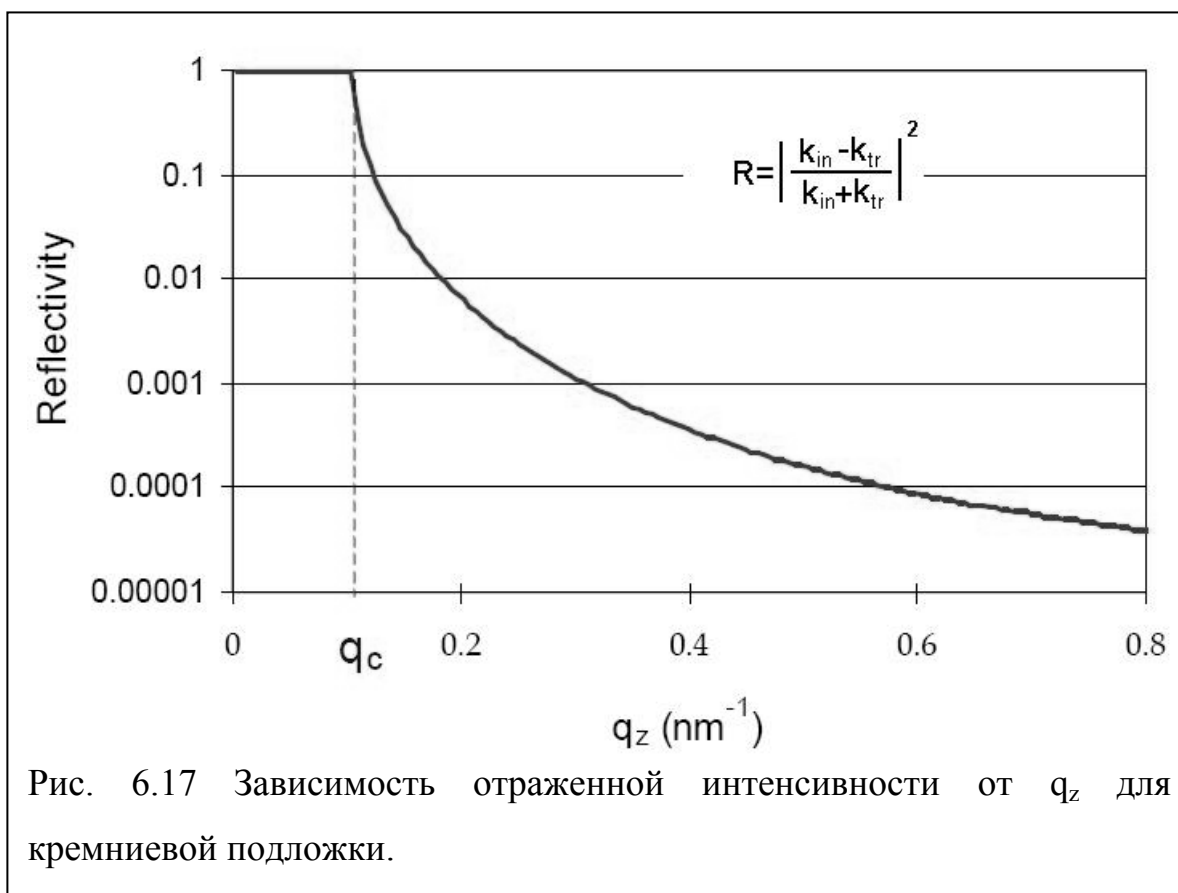
$$R = \left| \frac{k_{in} - k_{tr}}{k_{in} + k_{tr}} \right|^2 \quad (6.66)$$

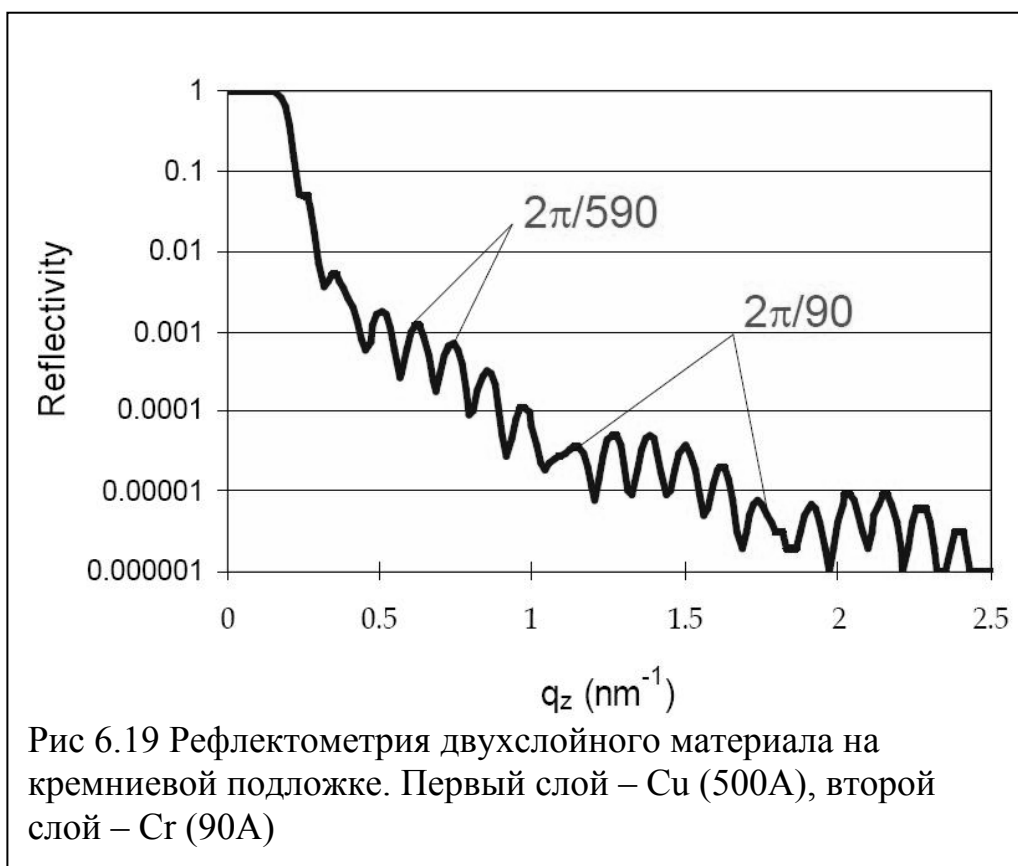
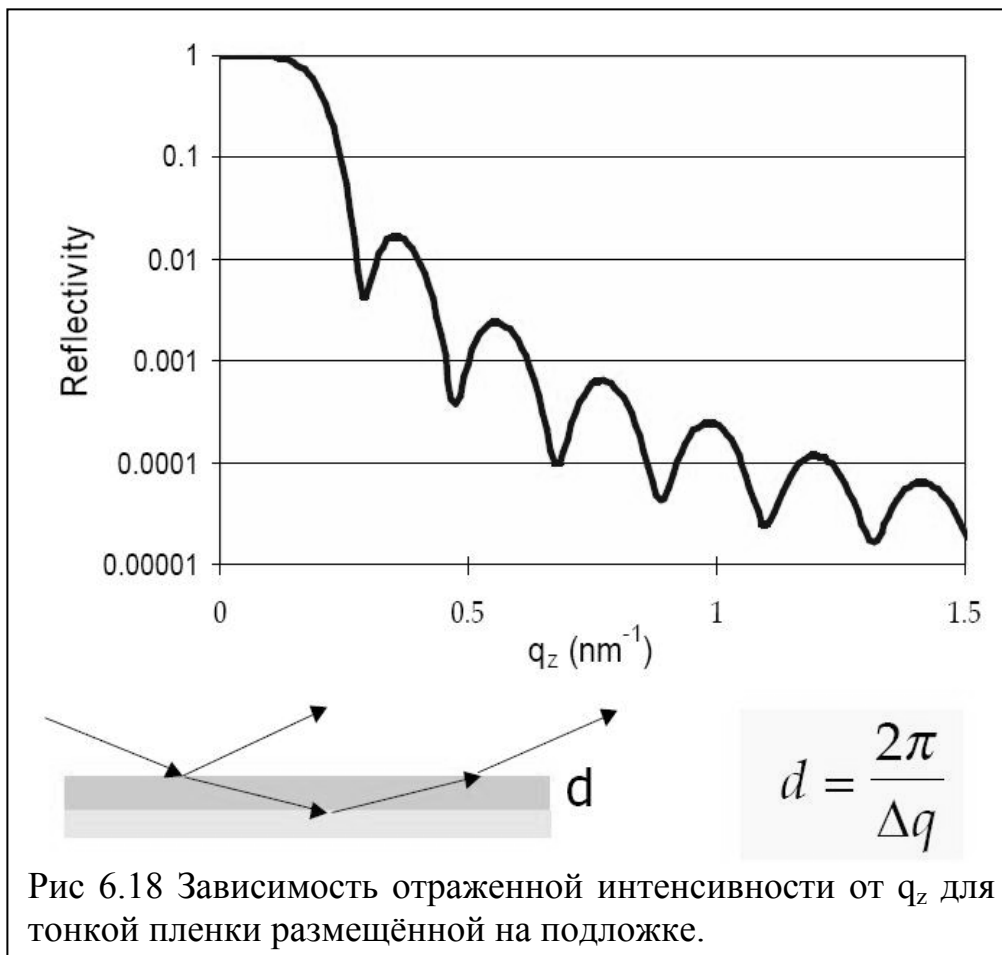
Таким образом, в эксперименте определяется величина интенсивности отраженных от образца нейтронов в зависимости от вектора рассеяния q . Для удобства эту величину нормируют на количество нейтронов в начальном пучке и получают относительную отражающую способность $R(q)$. Угол падения нейтронного пучка на поверхность образца в эксперименте не превышает 1° .

На рисунке 6.17 показана теоретическая кривая, рассчитанная для слоя с идеальной поверхностью [27].

На рисунке 6.18 показана кривая, полученная теоретически для тонкой пленки размещённой на подложке [27].

На рисунке 6.19 показана экспериментальная кривая, полученная для двухслойного материала на кремниевой подложке. Первый слой – Cu (500Å), второй слой – Cr (90Å) [27].





6.5.6 Нейтронная рефлектометрия магнитных систем.

В случаях, когда рассеяние нейтронов происходит на магнитной системе либо во внешнем магнитном поле, необходимо учитывать магнитное взаимодействие, обусловленное наличием спина у нейтрона. В данном случае невозможно использовать оптический подход и необходимо полностью решать уравнение Шредингера.

В случае однородного бесконечного магнитного слоя потенциал взаимодействия может быть записан в виде:

$$V = -g_n \mu_n \sigma [\mu_0 (1 - D)M + B_0] \quad (6.67)$$

где M – намагниченность слоя, D – размагничивающий фактор, B_0 – внешнее магнитное поле. В случае бесконечной магнитной пленки имеет смысл лишь компонента намагниченности лежащая в плоскости ($D=0$), поскольку для перпендикулярной компоненты размагничивающий фактор $D=1$ и $\mu_0 (1 - D)M = 0$.

Итак, для решения уравнения Шредингера запишем потенциал взаимодействия нейтрона со слоем α в виде:

$$V_\alpha = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \rho_\alpha b_\alpha - \frac{2\pi\hbar^2}{m} \rho_\alpha p \sigma M_{\alpha\parallel} - g_n \mu_n \sigma B_0 \quad (6.68)$$

где ρ_α – атомная плотность в слое α , b_α – длина рассеяния в слое α , p – коэффициент перевода намагниченности в единицы длины рассеяния $p=2,696$ фм, σ – оператор Паули, связанный со спином нейтрона, $M_{\alpha\parallel}$ – компонента намагниченности лежащая в плоскости параллельной слою α , B_0 – внешнее магнитное поле. Введем величину эффективной магнитной индукции:

$$B_{eff} = B_0 + \mu_0 M_{\parallel} \quad (6.69)$$

Тогда потенциал взаимодействия запишем в виде:

$$V_\alpha = V_F \mp \mu_m B_{eff} \quad (6.70)$$

где $V_F = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \rho_\alpha b_\alpha$, $\mu_m = g_n \mu_n \sigma$ – магнитный момент нейтрона. Знак \mp в уравнении (6.70) выбран таким потому что μ_n – величина отрицательная и, следовательно, $-\mu_m B_{eff}$ является величиной положительной (отталкивающий

потенциал). В веществе спин нейтрона взаимодействует не с полем, а с магнитной индукцией B [28,29], которая зависит от свойств материала, т.е. от орбитального и спинового момента атома. Определив $B_{eff} = \mu_0 B_0 + M$, где M – интенсивность намагниченности для поля, приложенного вдоль оси z , можем записать:

$$\delta V(z) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \begin{pmatrix} \rho_n & 0 \\ 0 & \rho_n \end{pmatrix} \mp \mu_n \begin{pmatrix} M_z & M_x - iM_y \\ M_x + iM_y & -M_z \end{pmatrix} \quad (6.71)$$

где ρ_n – есть ядерная плотность длины рассеяния, $\delta V(z)$ – разность потенциалов взаимодействия в образце и в окружающей среде. Определив магнитную плотность длины рассеяния как:

$$\rho_m = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \mu_n \sum_i^J M_i \quad (6.72)$$

Перепишем уравнение (2.39) в виде:

$$V(z) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \begin{pmatrix} \rho_n + \rho_{mz} & \rho_x - i\rho_{my} \\ \rho_x + i\rho_{my} & \rho_n - \rho_{mz} \end{pmatrix} \quad (6.73)$$

Или

$$V(z) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \begin{pmatrix} \rho^{++} & \rho^{+-} \\ \rho^{-+} & \rho^{--} \end{pmatrix} \quad (6.74)$$

где, например, ρ^{++} – элемент рассеивающего потенциала связанный с рассеянием падающего нейтрона со спином «вверх» и не изменяющий его ориентацию по отношению к магнитному полю, ρ^{+-} – элемент рассеивающего потенциала связанный с рассеянием падающего нейтрона со спином «вверх» и изменяющий его ориентацию на противоположную по отношению к магнитному полю.

Тогда уравнение (6.54) может быть записано следующим образом:

$$k_\alpha^{\pm 2} = \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon - 4\pi\rho_\alpha b_\alpha \pm \frac{2m}{\hbar^2} g_n \mu_n |B_\alpha| \quad (6.75)$$

Исходя из (6.75) при решении уравнения Шредингера мы получим четыре волновых вектора, отвечающих четырем спиновым состояниям:

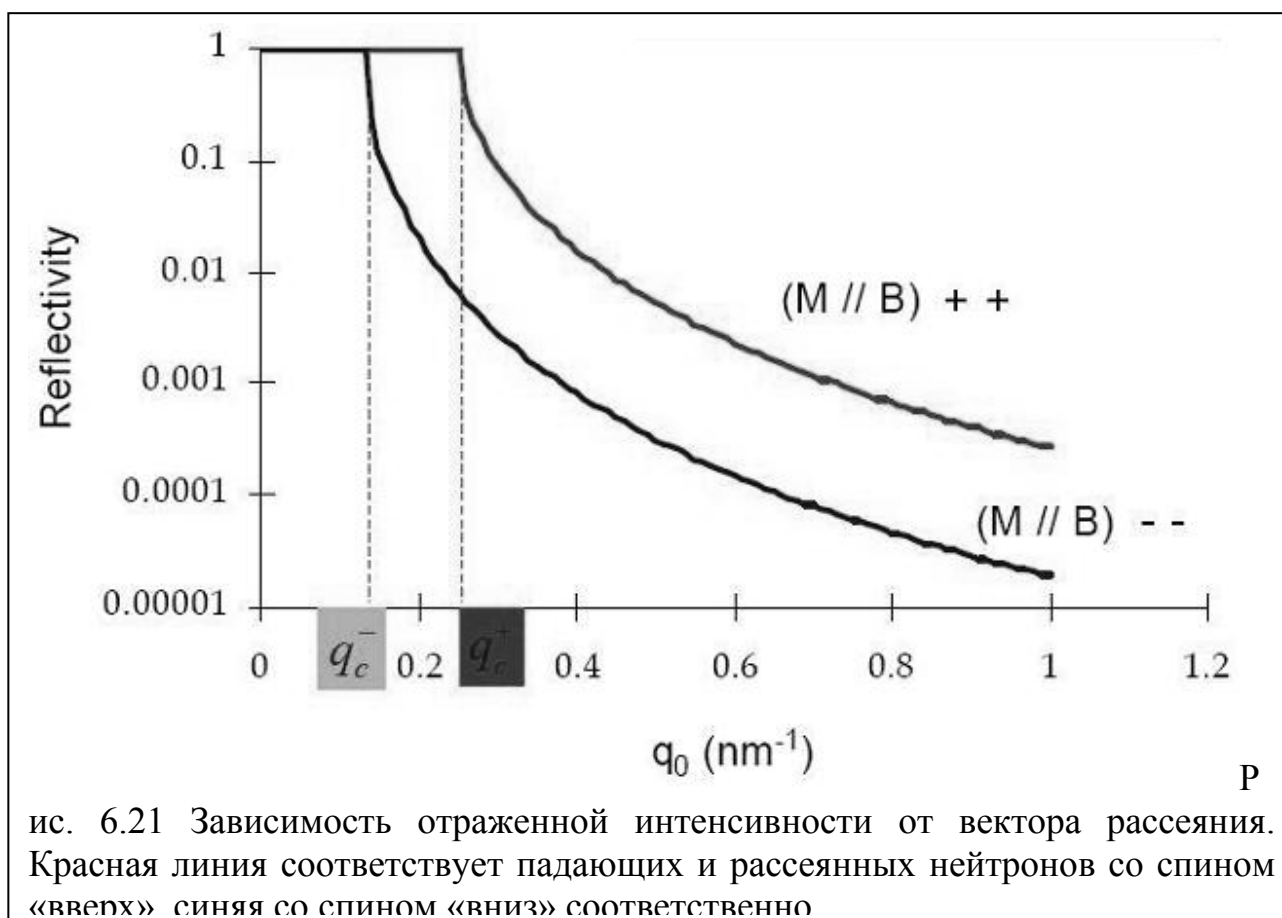
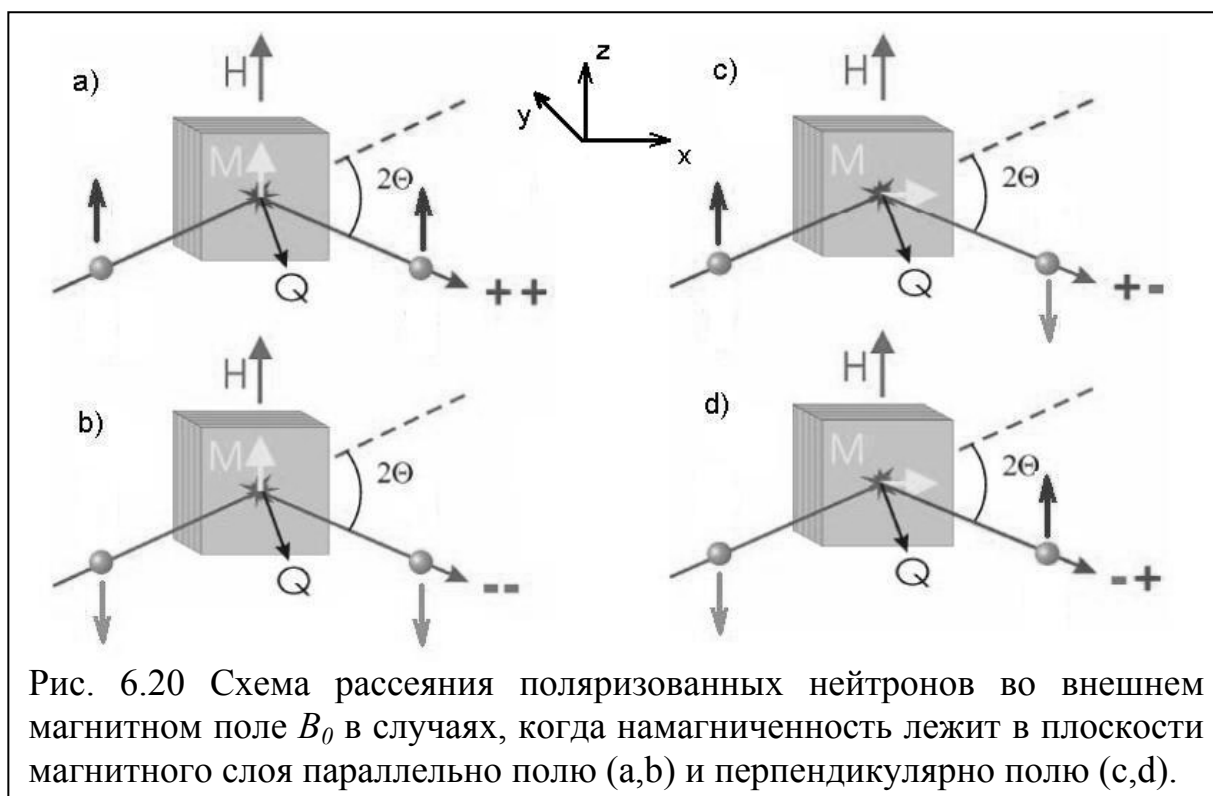
$$k_\alpha^{++2}, k_\alpha^{+-2}, k_\alpha^{-+2}, k_\alpha^{--2}$$

И четыре типа отраженных интенсивностей:

$$R^{++}, R^{+-}, R^{-+}, R^{--}$$

$R^{++} = |r^{++}|^2$ и $R^{-+} = |r^{-+}|^2$, где r^{++} и r^{-+} - амплитуды отраженной интенсивности.

На рисунке 6.20 представлены четыре случая рассеяния нейтронов от магнитного слоя во внешнем магнитном поле. В случае (a) ++ нейтрон прилетает со спином «вверх» и отражается, имея такую же ориентацию спина. Рассеяние определяется компонентой потенциала $b+M_z$. В случае (b) -- нейтрон прилетает со спином «вниз» и отражается, имея такую же ориентацию спина. Рассеяние определяется компонентой потенциала $b-M_z$. Таким образом, в случаях а и б рассеяние определяется компонентой намагниченности направленной параллельно магнитному полю H . В случае (c) +- состояние называется спин-флип состоянием, т.е. спин падающего нейтрона меняется на противоположный при отражении. Рассеяние определяется компонентой потенциала M_x+iM_y . В случае (d) -+ состояние называется спин-флип состоянием, и рассеяние определяется компонентой потенциала M_x-iM_y . Таким образом, в случаях с и d рассеяние определяется компонентой намагниченности перпендикулярной магнитному полю H .

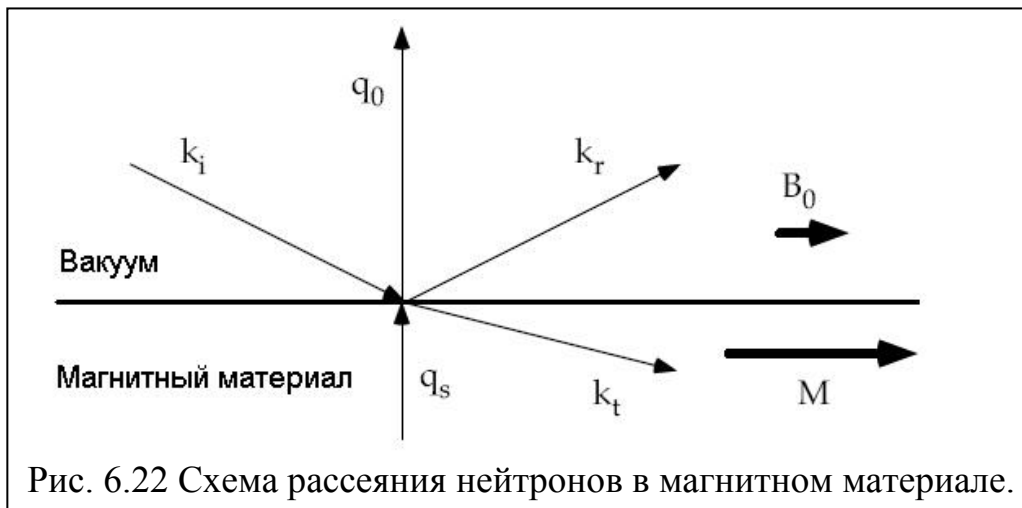


В случае, когда магнитное поле перпендикулярно поверхности магнитной среды, рассеяние определяется лишь ядерным вкладом. Магнитный контраст отсутствует.

Экспериментальная кривая для магнитного слоя в случаях (a,b) выглядит, как показано на рисунке 6.21. Амплитуды отраженной интенсивности, для случая изображенного на рисунке 6.21 будут иметь вид:

$$r^{++} = \frac{q_0 - q_s^+}{q_0 + q_s^+}, \quad r^{--} = \frac{q_0 - q_s^-}{q_0 + q_s^-}, \quad r^{+-} = 0, \quad r^{-+} = 0, \quad (6.76)$$

где q_s^+ - вектор рассеяния нейтронов со спином «вверх» в магнитной среде, q_0 - вектор рассеяния на поверхности (рис 6.22).



На рисунке 6.23 представлена зависимость отраженной интенсивности для тонкой плёнки железа ($\text{Fe} \sim 30$ нм) на сапфировой подложке (a, b) [27].

Экспериментальная кривая для магнитного слоя в случаях (c, d) выглядит, как показано на рисунке 6.24 [27].

■ M // B

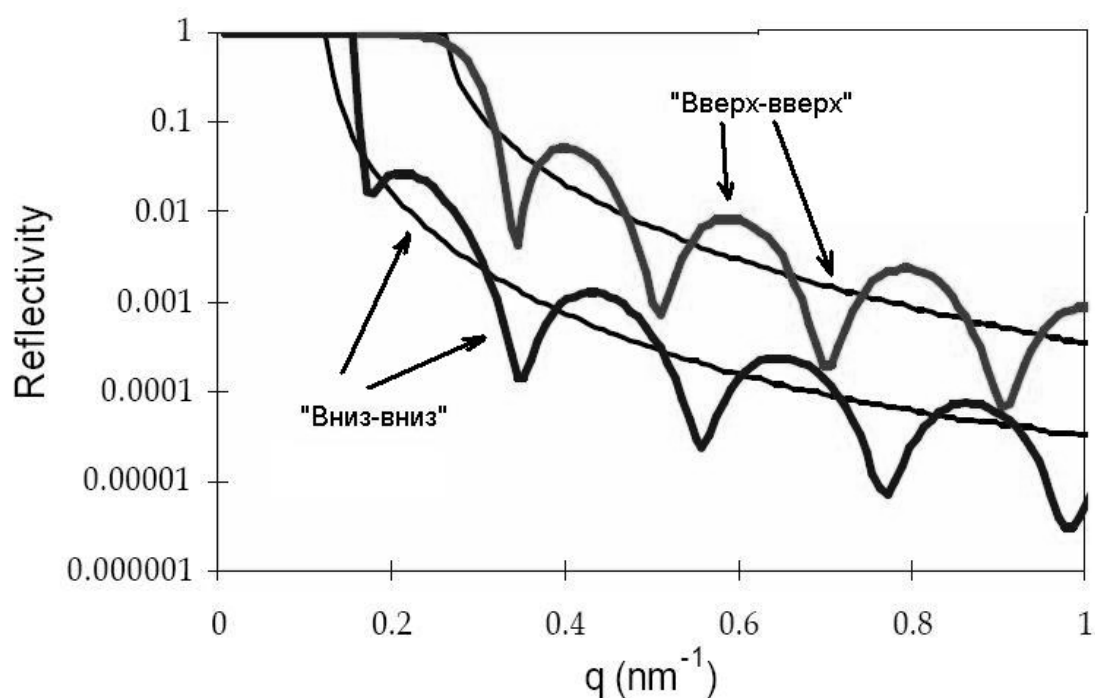


Рис. 6.23 Зависимость отраженной интенсивности для железной тонкой плёнки на сапфировой подложке.

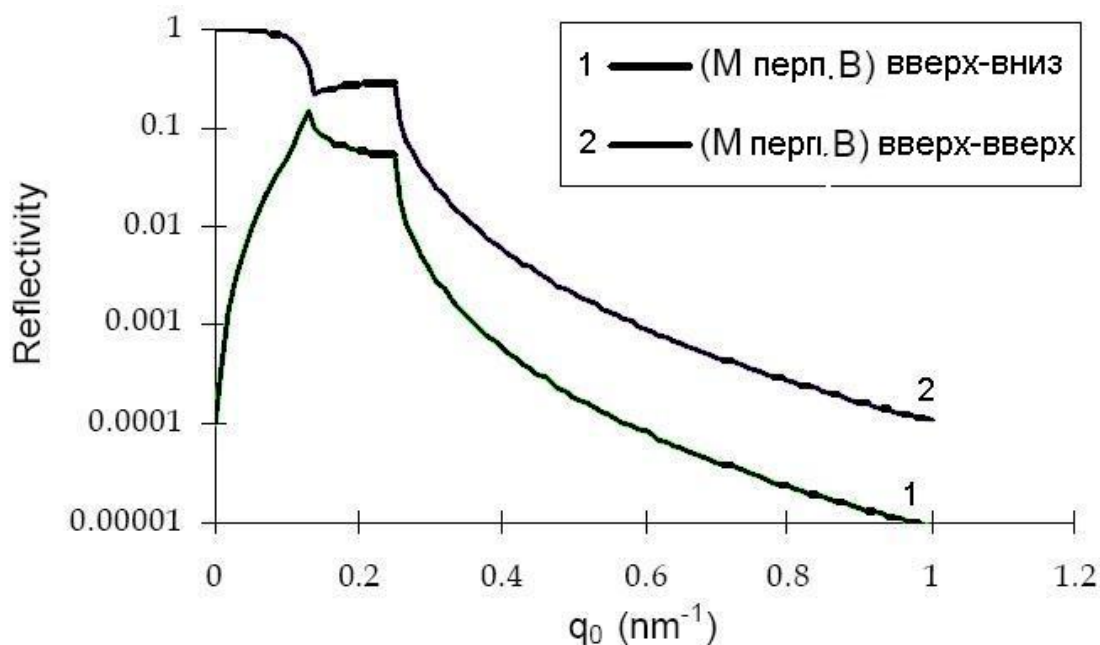


Рис. 6.24 Зависимость отраженной интенсивности от вектора рассеяния для магнитного слоя с $M \perp B$ (с, d). Линия 1 соответствует интенсивности нейтронов падающих со спином «вверх» и рассеянных со спином «вниз», т.е. случай спин-флипа. Линия 2 соответствует интенсивности нейтронов падающих со спином «вверх» и рассеянных со спином «вверх».

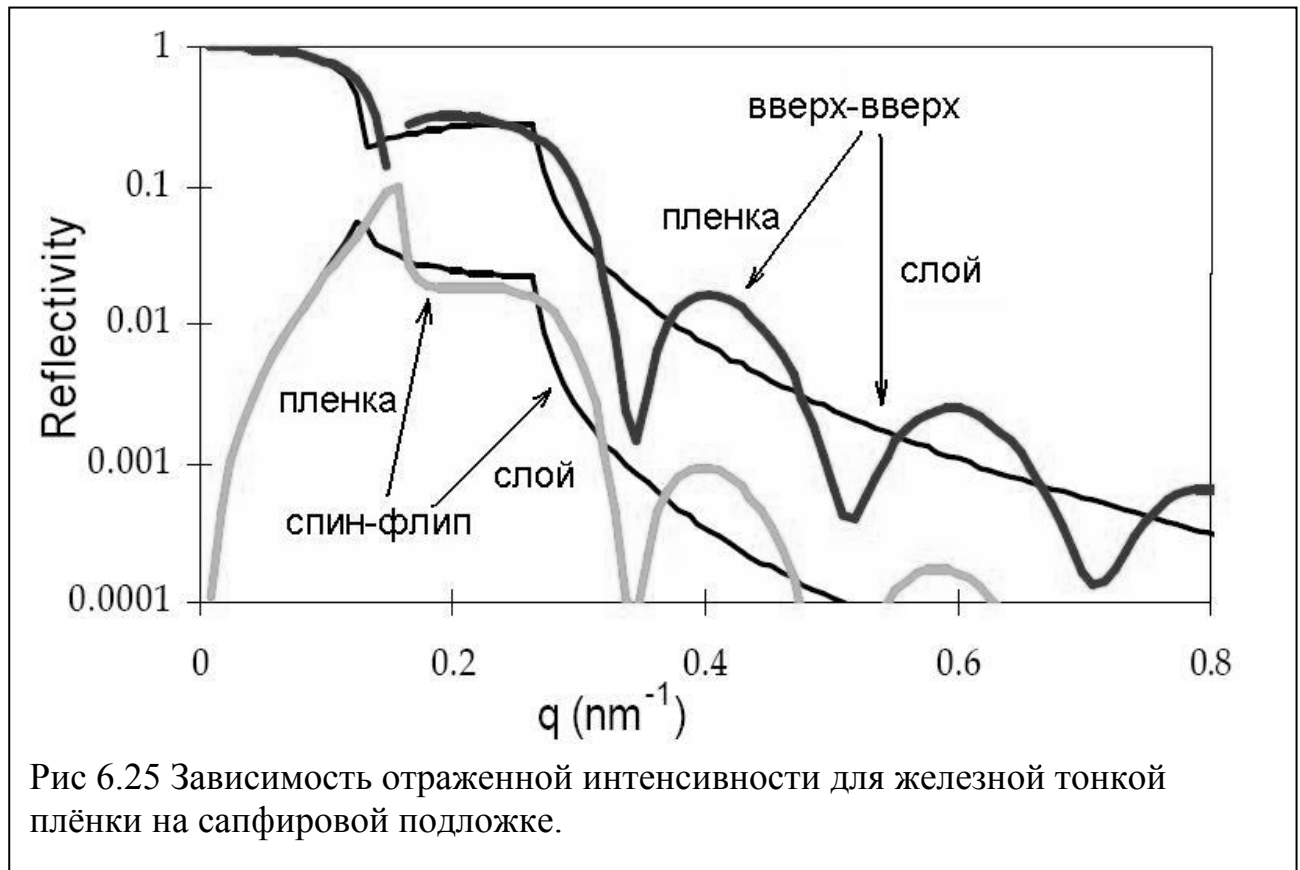
Интенсивность спин-флип нейтронов в случае магнитного слоя с M перпендикулярным H :

$$I^{+-} = I^{-+} = |r^{+-}|^2 = \frac{1}{4} \left| \frac{q_0(q_s^+ - q_s^-)}{(q_0 + q_s^+)(q_0 + q_s^-)} \right|^2 \quad (6.77)$$

Интенсивность нейтронов отраженных без спин-флипа в случае магнитного слоя с M перпендикулярным H :

$$I^{++} = I^{--} = |r|^2 = \frac{1}{4} |r^{++}|^2 + \frac{1}{4} |r^{--}|^2 + \frac{1}{2} \text{Re}(r^{++} \times r^{--}) \quad (6.78)$$

На рисунке 6.25 представлена зависимость отраженной интенсивности для тонкой плёнки железа ($\text{Fe} \sim 30 \text{ нм}$) на сапфировой подложке в случае с M перпендикулярным B [27].



Таким образом, для определения вектора намагниченности в тонкой магнитной пленке необходимо установить продольную и перпендикулярную полю компоненты вектора. В этом случае угол φ (рис 6.26) можно рассчитать

как отношение продольной компоненты вектора намагниченности к поперечной: $\phi = \arctan\left(\frac{M_z}{M_x}\right)$

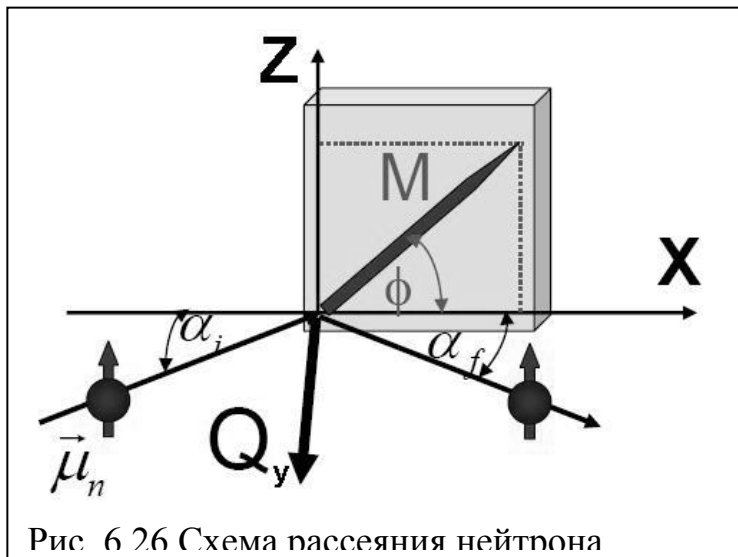


Рис. 6.26 Схема рассеяния нейтрона

Вектор намагниченности в данном случае:

$$|\vec{M}| = \frac{M_z}{\sin \phi} \quad (6.79)$$

Отметим ещё одну особенность рассеяния поляризованных нейтронов.

Поскольку дифференциальное сечение магнитного рассеяния для случая изображенного на рис. 6.26 выглядит:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(M(\vec{r}), Q_y) = |M(\vec{r})|^2 \sin^2(Q_y, \vec{M}(\vec{r})) \quad (6.80)$$

то магнитного рассеяния для компоненты вектора намагниченности параллельной вектору рассеяния наблюдаться не будет.

6.5.7 Обобщение.

Итак, в данной главе представлены основные принципы и практические примеры нейтронной рефлектометрии и рефлектометрии поляризованных нейтронов. Ключевую роль играет именно рефлектометрия поляризованных нейтронов как метод исследования наномангнитных материалов.

7. Заключение.

Определение «нанотехнология» взято из недавно вышедшей на английском языке 10-томной энциклопедии «Нанонауки и наноматериалы». Нанотехнология определяется как наука и техника создания, изготовления, характеристики, реализации материалов, функциональных структур и устройств на атомном, молекулярном и нанометровом уровне.

Перечень направлений исследований и потенциальных приложений нанотехнологий: электроника, энергетика, микромеханика, нанохимия, очень важные моменты, связанные со средствами обеспечения безопасности, борьбы с терроризмом, авиационными и космическими оборонными приложениями. Очень большое направление – это биология, фармацевтика, медицина, охрана окружающей среды и т.д.

Очень важной явилась Нобелевская премия 1986 года, которая совершила прорыв в диагностике, т.е. реально можно работать с объектами нанометровых и атомных размеров. Это создание электронного микроскопа высокого разрешения, туннельного микроскопа, открытие фуллеренов в области материаловедения. Нобелевская премия Жореса Ивановича Алфёрова, это переворот в области электроники. И сам этот факт показывает, что Россия достойно представлена в этом направлении – наноматериалы и нанотехнологии. Критерий, который в свое время предложил Л.Д. Ландау, наш Нобелевский лауреат, наноматериалы по функции атомного распределения занимают промежуточное положение между кристаллами и аморфными веществами. В Швеции объявлены имена лауреатов Нобелевской премии по физике за 2007 год. Ими стали Альберт Ферт (Albert Fert) и Петер Грюнберг (Peter Grnberg), которые в 1988 году независимо совершили открытие эффекта гигантского магнетосопротивления. Это открытие, которое в сообщении Нобелевского комитета отнесено к сфере нанотехнологии, нашло практическое применение при разработке компьютерных жестких дисков, что позволило в

последние годы значительно уменьшить их размеры и увеличить емкость. Первые системы считывания информации на основе эффекта гигантского магнетосопротивления были созданы в 1997 году и быстро стали промышленным стандартом.

В области наноматериалов новые свойства возникают в том случае, когда идет квантование электронного спектра. В области неорганических конструкционных материалов появление новых свойств при переходе к наноразмерам связано с многократным увеличением доли поверхности к объему по отношению к обычным объемным материалам.

Например, твердость нанокристаллического никеля при переходе к наноразмерам увеличивается в несколько раз, так же как прочность на растяжение возрастает тоже в 5 раз. Добавка наноструктурированного алюминия в ракетное топливо сильно меняет скорость горения. Многократно возрастает теплопроводность моторного масла при добавлении многослойных углеродных нанотруб. Это новая высокоэффективная система теплообмена в промышленности, в транспорте и т.д.

Самоочищающиеся наноструктурированные материалы, в частности, наночастицы оксида титана обладают свойствами очищаться от загрязнений. Это материалы для строительной техники. И появляются первые сообщения о том, что одежда как бы есть самоочищающаяся.

У нанокомпозитов твердого электролита на несколько порядков увеличивается ионная проводимость, т.е. это материал для более миниатюрных, и, самое главное, гибких батарей.

В области биофильтров: увеличивается эффективность фильтров при добавлении нановолокнистых материалов при удалении вирусов из воды..

Повышение производительности процесса фильтрации пива, этот процесс использует фирма «Грельф», видно, что производительность фильтрации и цена резко падает при применении микро - и нанофильтров.

Применение в косметике.

Наноструктурирование приводит к уменьшению размера таблетки и повышению содержания аспирина в крови. Это очень важно, потому что, видимо, наночастицы будут одним из средств доставки лекарств. В частности, они позволят преодолеть так называемый кровяной барьер при питании лекарствами мозга, что очень важно, для многих медицинских проблем.

Еще один пример относится к использованию наночастиц серебра, на этой основе наночастиц серебра разработано несколько типов лекарств. Эффективны для лечения разнообразных ран.

Еще один пример касается биологии. Это использование квантовых точек, люминесцирующих при возбуждении. В медицине это обычная кварцевая лампа. Можно изучать процесс метаболизма и, на ранних стадиях, определять процессы образования опухолей, что тоже очень важно в медицинской диагностике.

Теперь о нанотехнологии в полупроводниковой электронике.

Размеры транзисторов достигают размера ДНК. С этим связано то, что микропроцессоры в ближайшие годы достигнут числа транзисторов в 1 миллиард на дюйм. Что нас ожидает в области схем памяти: до 10 терабит будет магнитная память на квадратный дюйм. Одна из наносистем, которая обеспечит этот прогресс, это применение материалов на основе сверхрешеток, диамагнетик, ферромагнетик, которые обеспечивают эффект гигантского магнитного сопротивления.

Следующее направление это полупроводниковые лазеры. Удалось создать лазеры, которые работают при низкой температуре, обладают исключительно малым порогом генерации, до 15 микроампер, и это путь для создания систем будущего, которые найдут широкое применение, например, в квантовой криптографии.

Но ясно, что для того, чтобы направлено проводить синтез тех или иных новых материалов, прежде всего, необходимо иметь инструменты, которые позволяют использовать диагностики для исследования свойств и структуры этих новых материалов.

8. Список литературы.

1. Андриевский Н.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Издательский центр «Академия», 2005, 192 с.
2. Структура и свойства нанокристаллических материалов. Сб. научн. трудов. Екатеринбург, УрО РАН, 1999.
3. H.M.Rietveld «A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures» J. Appl. Cryst. (1969) 2, 65-71.
4. Klug & Alexander, 1959. X-ray Diffraction Procedures, 2nd ed. p. 251. New York: John Wiley
5. Caglioti, Paoletti & Ricci (Nucl.Instrum. 1958)
6. O.Halpern & M.H.Johnson, Phys.Rev. 55, 898, 1939)
7. Shirane, Acta Cryst. 12, 282, 1959; van Laar, 1968
8. J. Rodríguez-Carvajal, M.T. Fernandez-Díaz and J.L. Martínez [8]), J. Phys: Condensed Matter 3, 3215 (1991), W. Stephens, J. Appl. Cryst. 32, 281 (1999)].
9. P. W. Stephens, J. Appl. Cryst. 32, 281 (1999)
10. M. Jarvinen, J. Appl. Cryst. 26, 527 (1993)
11. P.Onnerud, Y. Andersson, R. Tellgren, P. Norblad, F. Bourée and G. André, Solid State Comm. 101, 433 (1997)
12. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1978, с.123-160.
13. Шаскольская М.П. Кристаллография. М., 1984, с.143-148.
14. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М., 1977, с. 284-344.
15. Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М., 1967, с. 135-185.
16. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А., Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М., 1970, с. 145-168.
17. Kohn V.G. on the theory of reflectivity by an X-ray multilayer mirror.// Phys. stat. sol. (b), 1995, vol. 187, p. 61-70.
18. Nevot L., Croce P., Characterisation des surfaces par reflexion rasante de rayons X.// Revue Phys. Appl, 1980, vol. 15, p. 761-779.

19. Коновалов О.В., Вейгин Л.А., Щедрин Б.М., Учет приборных искажений при моделировании структуры пленок ленгмюра-блоджетт по рефлектометрическим данным.// Кристаллография, 1996, т. 41, с.629-634.
21. Дифракция медленных нейтронов на слоистых структурах”. В.Ф. Турчин. АЭ 1967 т.22,12 с 119.
22. Summer School on Neutron Scattering and Reflectometry from Submicron Structures NIST Center for Neutron Research June 3-7, 2002.
23. “A SANS study of Corax N330” E. Hoinkis, HMI report 2002.
24. “Characterization of Nanomagnetic Structures by Polarized Small Angle Neutron Scattering” // J. Kohlbrecher, Paul Scherrer Institut, Condensed Matter Research with Neutrons and Muons.
25. “Dipolar correlations in nanocomposites” // Dr. Andreas Michels, SNI2006.
26. “Small-angle neutron scattering measurements of magnetic cluster sizes in magnetic recording disks” //Toney, Choi et al., Applied Physics Letters (2003).
27. Polarised neutron reflectivity. // ECNS 2003.
28. D.J. Hughes and M.T. Burgy, Phys. Rev., 76, 1413 (1949).
29. J. Schwinger, Phys. Rev. 51, 544 (1937).
30. Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. ФТТ 2008, том 50, вып. 1.
31. М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. Физическая механика деформируемых наноструктур. Янус, СПб (2003). 194 с.